

Université du Québec
Institut national de la recherche scientifique
Centre Eau, Terre et Environnement

**ENLÈVEMENT DU PLOMB DE SOL CONTAMINÉ PAR LIXIVIATION CHIMIQUE
EN MILIEU SALIN ET RÉCUPÉRATION PAR VOIE ÉLECTROCHIMIQUE**

Par

Zied Djedidi
Maîtrise en Chimie

Mémoire présenté
pour l'obtention du grade de Maître ès sciences (M. Sc.)

Jury d'évaluation

Examineur Externe	Monsieur Subba K. Narasiah Université de Sherbrooke
Examineur Interne	Monsieur Ridha Ben Cheikh ENIT (Tunis, Tunisie)
Directeur de recherche	Monsieur Jean-François Blais INRS-ETE Université du Québec
Codirecteur de recherche	Monsieur Guy Mercier INRS-ETE Université du Québec
Codirecteur de recherche	Monsieur Patrick Drogui INRS-ETE Université du Québec

Novembre 2004

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué à l'institut national de la recherche scientifique (INRS-ETE). Je tiens avant tout à remercier Monsieur Jean François Blais, mon directeur de recherche, de m'avoir accueilli dans son équipe et d'avoir accepté de diriger mes travaux. Je lui dois une grande reconnaissance pour la confiance qu'il m'a accordée et pour le soutien dont il m'a gratifié. Ma gratitude va aussi à Monsieur Guy Mercier, professeur à l'INRS-ETE qui a co-dirigé mes travaux de recherche et qui a su me faire partager sa passion dans un domaine dont tout le monde mesure l'importance dans notre société mais qui demeure largement méconnu. Je remercie aussi Monsieur Patrick Drogui, professeur invité à l'INRS-ETE, pour son encadrement quotidien au laboratoire, et pour m'avoir aidé à tracer une grande partie de la ligne directrice de mes travaux. Je tiens à exprimer la profonde gratitude que j'ai envers mes parents Mongi et Labiba, ma chère épouse Amira, mes deux sœurs Zinet et Salima, mon beau-frère Sami et enfin les deux petits Mahmoud et Hédi, pour le support moral, la compréhension et l'encouragement qu'ils m'ont offert. Je remercie enfin tous mes amis et tous mes collègues, grâce auxquels ces deux années de travail ont été des années agréables.

RÉSUMÉ

Cette étude visait à démontrer les possibilités de dépollution d'un sol contaminé en métaux lourds (essentiellement par le plomb) par lixiviation chimique en milieu salin et récupération du plomb par voie électrochimique. La première partie de l'étude consistait à optimiser, à l'aide d'essais de lixiviation menés en fioles agitées, les conditions de mise en solution du plomb à partir d'un sol contaminé. Les conditions opératoires retenues sont : 1) l'utilisation d'une concentration de solides de 25% (p/p); 2) l'addition d'une concentration de 5.5 moles NaCl/L de solution; 3) l'acidification de la solution de sol à pH 3.0 par de l'acide sulfurique; et 4) un temps de réaction de 25 min. Dans ces conditions, environ 65% du plomb initialement présent dans le sol ($[Pb]_i = 2730 \text{ mg/kg}$) a pu être enlevé ($[Pb]_f = 955 \text{ mg/kg}$). Dans un second temps, l'étude a porté sur la détermination des conditions adéquates pour la récupération du plomb solubilisé à l'aide d'un procédé électrochimique. L'utilisation d'un procédé à électrodes monopolaires d'acier doux a été retenue avec un temps d'exposition de 90 min et une intensité de 3.0 A. Dans ces conditions, il a été possible de réduire par électrodéposition la concentration de plomb en solution de plus de 99.8%, soit de 650 mg/L à 0.15 mg/L et ce, avec une production marginale de boues métalliques. La dernière partie de l'étude portait sur le couplage en boucle fermée du procédé de lixiviation en milieu salin et de la récupération du plomb par voie électrochimique. Cette recherche a montré que l'efficacité d'extraction du plomb est conservée pendant plusieurs cycles de lixiviation et électrodéposition. De plus, un bilan de récupération des chlorures de 94% a été mesuré. Finalement, une évaluation économique se basant sur le prix des produits chimiques, l'eau et la consommation énergétique a montré que le coût de traitement d'une tonne de sol contaminé serait de l'ordre de 15 \$US. Il est recommandé de poursuivre cette recherche afin de démontrer l'applicabilité de cette filière de traitement des sols sur d'autres types de sols, ainsi que dans le cadre de travaux à l'échelle pilote pré-industriel.

Zied Djedidi
(Étudiant)

Jean-François Blais
(Directeur de recherche)

TABLE DES MATIÈRES

1	REVUE DE LITTÉRATURE.....	3
1.1	Problématique.....	3
1.1.1	Contamination des sols dans le monde.....	4
1.1.2	Types de contaminants retrouvés dans les sols pollués.....	5
1.1.3	Réglementations concernant les métaux dans les sols.....	6
1.2	Restauration des sols contaminés par des métaux toxiques.....	9
1.2.1	Traitabilité des sols.....	9
1.2.2	Solidification et stabilisation.....	10
1.2.3	Isolation et confinement.....	12
1.2.4	Séparation physico-chimique.....	12
1.2.5	Séparation hydrométallurgique.....	14
1.3	Traitement des effluents chargés en métaux lourds.....	22
1.3.1	Traitement des effluents chargés par les métaux lourds par électrocoagulation et /ou électrodéposition.....	24
1.4	Objectifs de recherche.....	31
2	RÉSULTATS ET DISCUSSION.....	33
2.1	Abstract.....	36
2.2	Key words.....	36
2.3	Introduction.....	37
2.4	Materials and Methods.....	39
2.4.1	Soil.....	39
2.4.2	Summary description of the SSLELR process.....	39
2.4.3	Erlenmeyer saline leaching assays.....	39
2.4.4	Batch reactor leaching experiments.....	40
2.4.5	Electrochemical treatment.....	40
2.4.6	Saline leaching and electrochemical treatment combined for Pb removal from soil.....	42
2.4.7	Analytical.....	42
2.5	Results and discussion.....	43
2.5.1	Saline leaching treatment.....	43
2.5.2	Electrochemical treatment of Pb-containing soil leachate.....	44
2.5.3	SSLELR process for lead removal from soil.....	46
2.5.4	MINEQL+ simulation.....	48
2.5.5	Economical aspect.....	49
2.6	Conclusion.....	50
2.7	Acknowledgments.....	50
2.8	Appendix I. References.....	51
2.9	Appendix II. Notation.....	55
3	DISCUSSION GÉNÉRALE.....	73
3.1	Lixiviation chimique en milieu salin.....	73
3.1.1	Effet de la concentration en chlorure de sodium.....	73
3.1.2	Effet du pH et le choix d'acide.....	73
3.1.3	Effet de la concentration en sol.....	74
3.1.4	Simulation MINEQL+.....	74
3.2	Récupération du plomb par voie électrolytique.....	75
3.2.1	Cellule électrolytique à électrodes solubles.....	75
3.2.2	Cellule électrolytique à électrodes solubles et insolubles.....	75
3.2.3	Cellule électrolytique à électrodes insolubles.....	75
3.3	Couplage en boucle entre le procédé de lixiviation et le procédé électrolytique.....	77
3.3.1	Bilan de l'eau.....	78
3.3.2	Bilan massique du sel.....	78
3.3.3	Bilan massique du plomb.....	79
4	CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS.....	81

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1	Valeurs des critères permettant la classification des sols selon la politique de réhabilitation des terrains contaminés du MEFQ (1998) (Mercier, 2000).....	8
Tableau 2	Protocole d'évaluation de la traitabilité des sols, des sédiments et des boues par des technologies minéralurgiques (Environnement Canada, 1998).....	10
Tableau 3	Principaux procédés de séparation physico-chimique servant à restaurer un site de même que leur principe d'action et leurs conditions d'utilisation (Environnement Canada, 1998)	13
Tableau 4	Exemples de teneurs en métaux lourds dans les effluents industriels	23
Table 5	Composition of the untreated and treated PAL soil and criteria C established by the Environment Ministry of Québec.....	57
Table 6	Experimental conditions used to optimize lead extraction from contaminated soil	58
Table 7	Electrochemical treatment for lead removal from soil-leachate.....	59
Table 8	Water, lead and chloride mass balance for one metric ton of treated-soil (tst) of the combined saline leaching treatment and electrolytic recovery process.....	60
Table 9	Typical composition of soil leachate produced by the optimised saline leaching treatment and the corresponding element speciation predicted by MINEQL+	61
Table 10	Chemical and energy consumption and operating costs during the SSLELR process	62

LISTE DES FIGURES

Figure 1	Schéma d'une cellule électrolytique à électrocoagulation (procédés à électrodes solubles).....	26
Figure 2	Schéma d'une cellule électrolytique à électrocoagulation et électrodéposition (électrodes mixtes).....	29
Figure 3	Simplified flow sheet of the SSLELR process tested at the laboratory scale.....	63
Figure 4	Effect of NaCl concentration on lead solubilisation from PAL soil. Soil pulp density = 13% (w/w), pH = 4.0, [HCl] = 0.33 – 0.37 mol/L. Symbols: (● = 0 mol/L; ○ = 1 mol/L; ▲ = 2 mol/L; △ = 3 mol/L; ■ = 4 mol/L; □ = 5 mol/L; ◆ = 5.5 mol/L; ◇ = 6 mol/L).....	64
Figure 5	Effect of pH on lead solubilisation from PAL soil. Soil pulp density = 13% (w/w), [NaCl] = 5.5 mol/L, [HCl] = 0.37 – 0.45 mol/L. Symbols: (● = pH 2.0; ○ = pH 2.5; ▲ = pH 3.0; △ = pH 3.5; ■ = pH 4.0).....	65
Figure 6	Effect of type of acid on lead solubilisation from PAL soil. Soil pulp density = 13% (w/w), [NaCl] = 5.5 mol/L. Symbols: (● = HCl, pH 3.0; ○ = H ₂ SO ₄ , pH 3.0; ▲ = HCl, pH 2.0; △ = H ₂ SO ₄ , pH 2.0).....	66
Figure 7	Effect of soil pulp density on lead solubilisation from PAL soil. [NaCl] = 5.5 mol/L, pH _i = 3.0, [H ₂ SO ₄] = 0.06 – 0.53 mol/L. Symbols: (● = 5%(w/w); ○ = 7%(w/w); ▲ = 9%(w/w); △ = 11%(w/w); ■ = 13%(w/w); □ = 17%(w/w); ◆ = 20%(w/w); ◇ = 25%(w/w); X = 30%(w/w)).....	67
Figure 8	Effect of current intensity on lead removal from PAL soil leachate using iron-bipolar electrode system (Fe-BE). Symbols: (● = 3.0A; ○ = 2.5A; ▲ = 2.0A; △ = 1.5A).....	68
Figure 9	Effect of current intensity on lead removal from PAL soil leachate using graphite/Stainless steel-monopolar electrode system (Gr/SS-ME) (stainless steel cathodes and graphite anodes). Symbols: (● = 3.0A; ○ = 2.0A; ▲ = 1.0A; △ = 0.5A).....	69
Figure 10	Effect of current intensity on lead removal from PAL soil leachate using iron-monopolar electrode system (Fe-ME). Symbols: (● = 4.0A; ○ = 3.0A; ▲ = 2.0A; △ = 1.0A).....	70
Figure 11	Soluble lead concentrations in soil leachate and in solutions before and after electrochemical treatment during the SSLELR process. Leaching conditions: [soil] = 25% (w/w), [NaCl] = 5.5 mol/L, pH = 3.0, t = 25 min; Electrochemical treatment conditions: iron- monopolar electrode system (Fe-ME), Intensity = 3.0A, t = 90 min.....	71

INTRODUCTION

La contamination croissante de l'environnement par les métaux lourds est un problème environnemental préoccupant. Le coût de nettoyage des sols contaminés par les métaux lourds est une menace sérieuse à la santé économique des grandes villes industrialisées, vu la progression continue de la production industrielle et le développement des connaissances sur la toxicité des métaux lourds.

En 1996, le Ministère de l'Environnement et de la Faune du Québec (MEFQ) a dénombré sur le territoire québécois 1 870 sites contaminés. De plus, en mai 1996 il y avait encore 54% des dossiers (1 012 sites) dont les travaux de restauration n'étaient pas complétés (MEFQ, 2000). Aux États-Unis, près de 500 000 sites potentiellement contaminés ont été répertoriés depuis le début des années quatre-vingt et près de 217 000 de ceux-ci nécessitaient encore une intervention afin de les nettoyer (USEPA, 1997). Enfin, plus de 31 000 de ces sites industriels seraient contaminés par des métaux lourds uniquement (Moore et Luoma, 1990). D'autre part, la décontamination des sites pollués constitue aussi un vaste marché en Europe où environ 600 000 sites industriels pollués ont été identifiés dans plusieurs pays.

L'enlèvement et la récupération des métaux dans les sites contaminés s'avèrent donc essentiels sur le plan environnemental et il est impératif d'orienter la recherche vers la mise au point de procédés économiquement viables et compétitifs par rapport aux technologies conventionnelles de traitement des sols.

Dans ce contexte, le présent projet de recherche a été entrepris pour démontrer les possibilités de dépollution d'un sol (Site de Pointe Aux Lièvres, Ville de Québec) contaminé en métaux lourds (essentiellement par le plomb) par un procédé d'extraction (lixiviation) chimique associé à un procédé électrochimique de récupération des métaux en solution.

La démarche expérimentale utilisée pour l'étude du procédé de dépollution comprend trois étapes. La première étape a consisté en l'optimisation des conditions d'extraction (ou de solubilisation) des métaux lourds du sol à l'aide d'une solution acidifiée et concentrée en

chlorure de sodium. La deuxième étape a porté sur la détermination des conditions propices pour la récupération des métaux (principalement le plomb) présents dans le lixiviat chargé en métaux par utilisation d'une voie électrochimique (électrocoagulation et électrodéposition). Finalement, la troisième étape a consisté au couplage des étapes d'extraction acide et de traitement électrochimique du lixiviat contenant les métaux et au recyclage de la solution saline pour plusieurs cycles de lixiviation et d'électrodéposition/électrocoagulation.

Ce mémoire de maîtrise, qui a été conçu sous la forme d'un mémoire par article, a été divisé en quatre chapitres. Le premier chapitre présente une revue bibliographique portant sur les diverses connaissances scientifiques associées à la présence de métaux lourds dans les sols et les effluents. Le deuxième chapitre est constitué de l'article suivant : Djedidi Z., P. Drogui, R. Ben Cheikh, G. Mercier et J.F. Blais (2003) **Laboratory Study of Successive Soil Saline Leaching and Electrochemical Lead Recovery**. Cet article a été accepté pour publication à la revue *Journal of Environmental Engineering - Division American Society Civil Engineering*, le 9 mars 2004. Le troisième chapitre comporte une discussion générale sur les résultats de cette recherche, alors que le quatrième chapitre fait état des principales conclusions et recommandations tirées de cette étude.

CHAPITRE I

1 REVUE DE LITTÉRATURE

1.1 Problématique

Le traitement des sols contaminés est un domaine en pleine expansion dans le monde suite à l'abandon de nombreux sites industriels après des années d'utilisation sans égard à l'environnement. La contamination de ces sites est due au développement technologique et industriel qu'a connu l'humanité au début du vingtième siècle.

Ainsi, plusieurs sites industriels sont contaminés par des composés inorganiques comme les métaux lourds et/ou des composés organiques comme les hydrocarbures. Le principal problème associé à cette contamination anthropogénique est la toxicité de ces contaminants pour les organismes vivants, dont tout particulièrement l'être humain. L'agence pour les substances toxiques et l'enregistrement des maladies du département de la santé publique des États-Unis (*Agency for Toxic Substances and Disease Registry* (ATSDR)), considère le plomb comme le polluant le plus problématique sur la liste des priorités (Xintaras, 1992). Selon Xintaras, le principal problème avec ce métal est celui relié au phénomène du « *pica eating* » des jeunes enfants. Il s'agit de l'absorption de plomb par les enfants de 2 à 4 ans suite à l'ingestion orale de sols contaminés. Il est aussi important de mettre au point des technologies qui ont pour but de réduire ou d'enlever ces contaminants afin de minimiser les dangers de prise en charge par les plantes et l'accumulation de ces substances dans la chaîne alimentaire, et aussi pour empêcher ces contaminants de se dissoudre et de se disperser via les eaux souterraines et de surface (Gomez et Bosecker, 1999; McLaughlin *et al.*, 2000). Des études ont aussi montré que le plomb affecte le système nerveux humain, les vaisseaux sanguins et le foie et causerait également le cancer (Lin *et al.*, 1996; Marino *et al.*, 1997). Il produit également des effets néfastes sur le développement physique et mental des bébés et des enfants et ce, même à des taux d'exposition très bas (Lin *et al.*, 1996).

D'autres métaux présents dans les sols peuvent également causer des problèmes. Le mercure et ses dérivés constituent des toxines qui sont très dangereuses pour la plupart des organismes vivants (Humenick et Schnoor, 1974), alors que le cuivre peut causer des dommages à l'estomac, aux intestins, au foie et aux reins et conduire à l'anémie (Gardea-Torresdey *et al.*, 1996). Enfin, le cadmium peut aussi provoquer des dommages importants aux reins (Viessman et Hammer, 1993).

1.1.1 Contamination des sols dans le monde

Aux États-Unis, le marché de la décontamination représentait près de 106 milliards de dollars (\$US), alors qu'au Québec, il était estimé à 4.3 milliards de dollars (\$CAN) avec 1.3 milliards (\$CAN) uniquement pour l'île de Montréal (Girouard, 1996).

La contamination des eaux souterraines et des sols représente donc un défi environnemental très complexe auquel plusieurs pays sont confrontés (NATO/CCMS, 1998). Ainsi en 1996, le Ministère de l'Environnement et de la Faune du Québec (MEFQ) a répertorié sur le territoire québécois 1 870 sites contaminés. Une partie de ceux-ci sont des lieux de dépôts de résidus industriels (365 dossiers) alors que d'autres sont des terrains contaminés par les opérations journalières d'activités industrielles ou commerciales ou encore, des déversements accidentels (1 505 dossiers). Jusqu'au mois de mai 1996, il y avait encore 54% des dossiers (1 012 sites) dont les travaux de restauration n'étaient pas complétés.

D'autre part, la décontamination des sites pollués constitue aussi un vaste marché en Europe. En effet, environ 600 000 sites industriels contaminés ont été identifiés dans plusieurs pays d'Europe dont en Allemagne (240 000), en Belgique (13 000), au Danemark (15 000), en France (200 000), en Hongrie (10 000), en Suède (10 000), en Suisse (3 000), en Norvège (3 350), aux Pays-Bas (110 000) et en Tchécoslovaquie (3 000) (Tuin et Tels, 1991; NATO/CCMS, 1998). En Angleterre et au Pays de Galles, plus de 100 000 sites seraient affectés par des contaminants alors qu'il y en aurait jusqu'à 6 000 en Écosse (Davidson *et al.*, 1998). De plus, à tous ces sites européens, il faut aussi ajouter plusieurs milliers de sites oubliés ayant été utilisés à des fins militaires durant la Première guerre mondiale et la Seconde (NATO/CCMS, 1998). Carrera et Robertiello (1993) estiment les coûts de restauration de ces sites européens à plus de 130 milliards de dollars américains (Dollars de 1993).

1.1.2 Types de contaminants retrouvés dans les sols pollués

Au Québec, la compilation des données des 1 870 dossiers du MEFQ indique que les produits pétroliers sont les contaminants les plus souvent retrouvés sur ces sites (73%), alors que 11% (150 sites) comporte une contamination de type inorganique (métaux lourds) et représentent un volume moyen de 17 500 m³, ce qui donne un total de 2 625 000 m³ de sols à restaurer (MEFQ, 2000).

Aux États-Unis, les métaux se retrouvent dans 45 à 70% des sites contaminés (USEPA, 1997). En effet, le plomb, le cadmium, le zinc, le nickel, le chrome et l'arsenic sont sur la liste des dix contaminants les plus souvent retrouvés aux sites répertoriés par le programme américain *Superfund* et par le Département de la Défense (Evanko et Dzombak, 1997 ; USEPA, 1997 ; Mulligan *et al.*, 2001).

D'une façon générale, le plomb est le principal contaminant inorganique retrouvé dans les sols pollués en raison des activités agricoles, urbaines et industrielles comme l'extraction et la fonderie (USEPA, 1997 ; Steele et Pichtel, 1998 ; Mulligan *et al.*, 2001). Il a même été classé comme étant la substance la plus dangereuse en Amérique du Nord puisqu'un américain d'âge préscolaire sur 20 a un taux élevé de Pb (neurotoxique) dans son sang ($> 10 \mu\text{g/mL}$) (Mercier *et al.*, 2002b, c). En fait, le Pb est le métal le moins mobile puisqu'il se fixe à la matière organique, à l'argile et aux complexes d'oxydes/hydroxydes tout en formant des précipités (Khan et Frankland, 1983) comme les carbonates de plomb (PbCO_3 , $2\text{PbCO}_3\text{Pb(OH)}_2$, $4\text{PbCO}_3 \cdot 2\text{Pb(OH)}_2$) (Zimdahl et Skogerboe, 1977), les orthophosphates de plomb, les pyromorphites primaires et les plumbogummites (en milieu anaérobie pour ces trois derniers) (Nriagu, 1974).

Les sources de pollution à base de Pb sont relativement nombreuses ; il s'agit entre autres de l'épandage des boues d'épuration, des émissions gazeuses des automobiles, de l'utilisation d'insecticides dans les vergers à base d'arsenate de Pb (PbHAsO_4) (Wixon et Davies, 1993), du plomb provenant de la suie, des peintures et des cendres d'incinérateurs.

La contamination en plomb provient aussi des sites de recyclage et d'entreposage de batteries où ce dernier se trouve généralement sous la forme de PbCO_3 , de PbSO_4 , de PbO et de PbO_2 (Hessling *et al.*, 1990; Nedwed et Clifford, 1997).

Plusieurs anciens lieux de recyclage de batteries sont contaminés par le Pb (Nedwed et Clifford, 1997). Dans ces cas, il y a parfois de très fortes concentrations (jusqu'à 30% Pb). La contamination se retrouve sous forme de Pb métallique, de sulfate de Pb et de carbonate et d'oxyde de plomb dans une moindre mesure (Nedwed et Clifford, 1997).

Une autre source de contamination provient de l'extraction du Pb et des fonderies produisant du Pb (Wixon et Davies, 1993). Des résidus miniers de galène datant même de l'antiquité grecque causent encore aujourd'hui des problèmes (Kontopoulos *et al.*, 1995). La galène est le minéral de Pb le plus abondant sur la terre (Wixon et Davies, 1993).

L'utilisation du plomb comme pigment dans les peintures cause de nombreuses contaminations. En effet, les écailles de vieilles peintures près des édifices, contaminent parfois les sols de façon considérable (Xintaras, 1992).

1.1.3 Réglementations concernant les métaux dans les sols

Au Québec, le Ministère de l'Environnement et de la Faune du Québec (MEFQ) a préparé un document intitulé « *Politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés* » qui permet de déterminer le degré de pollution d'un sol selon divers types de contaminants métalliques et selon les usages projetés pour celui-ci (MEFQ, 1999). L'analyse des résultats est basée sur la méthode établie par le Ministère de l'Environnement du Québec (MEFQ, 1998), et repose sur une digestion partielle du sol qui n'attaque pas les silicates récalcitrants. Les valeurs obtenues, sont classifiées par des critères publiés dans le document « *Politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés* » (MEFQ, 1998). Les valeurs des critères d'acceptabilité du MEFQ pour la classification des sols contaminés sont présentées au Tableau 1. La caractérisation du sol est donc effectuée sur la base de trois valeurs seuils par paramètre analysé. Selon le résultat de l'analyse, le sol est situé en fonction de son degré de contamination :

Niveau A : Cette valeur correspond à la concentration naturelle du milieu pour les paramètres inorganiques. Il s'agit donc du bruit de fond pour un sol typique sans aucune contamination. Les sols qui ont une contamination en métaux lourds qui ne dépasse pas le niveau A peuvent être considérés comme des sols à vocation agricole.

Niveau B : Limite maximale acceptable pour des terrains à vocation résidentielle, récréative et institutionnelle. Sont également inclus les terrains à vocation commerciale situés dans un secteur résidentiel. L'usage institutionnel regroupe les utilisations telles que les hôpitaux, les écoles et les garderies. L'usage récréatif regroupe un grand nombre de cas possibles qui présentent différentes sensibilités. Ainsi, les usages sensibles, comme les terrains de jeu, devront être gérés en fonction du niveau B. Pour leur part, les usages récréatifs considérés moins sensibles, comme les pistes cyclables, peuvent être associés au niveau C.

Niveau C : Limite maximale acceptable pour des terrains à vocation commerciale, non situés dans un secteur résidentiel, et pour des terrains à usage industriel.

Un terrain contaminé doit maintenant être inscrit au *Bureau de publicité des droits* afin que la responsabilité d'une contamination soit assumée par le pollueur et qu'un acheteur soit mis au courant d'une contamination possible car la contamination d'un terrain limite sa valeur.

Tableau 1 Valeurs des critères permettant la classification des sols selon la politique de réhabilitation des terrains contaminés du MEFQ (1998) (Mercier, 2000)

Paramètres	Critères du MENVIQ (mg/kg base sèche)		
	A	B	C
Argent	2	20	40
Arsenic	6	30	50
Baryum	200	500	2 000
Cadmium	1.5	5	20
Chrome	85	250	800
Cobalt	15	50	300
Cuivre	40	100	500
Étain	5	50	300
Manganèse	770	1000	2200
Mercuré	0.2	2	10
Molybdène	2	10	40
Nickel	50	100	500
Plomb	50	500	1 000
Sélénium	1	3	10
Zinc	110	500	1 500
Br disponible	20	50	300
CN réactif	1	10	100
CN total	5	50	500
F disponible	200	400	2 000
S total	500	1 000	2 000

A= Bruit de fond

B= Limite supérieure pour zone résidentielle/parc

C= Limite supérieure pour zone commerciale/industrielle

1.2 Restauration des sols contaminés par des métaux toxiques

Il existe un nombre restreint de techniques de restauration disponibles, éprouvés et viables pour le traitement des sols contaminés par les métaux lourds (Galvez-Cloutier et Dubé, 1998). La décontamination des sols pollués par les métaux toxiques constitue donc le défi le plus complexe auquel les restaurateurs de sites doivent s'ajuster (Masscheleyn *et al.*, 1999). Cette section décrit brièvement quelques technologies d'enlèvement des métaux pouvant être appliquées industriellement pour le traitement des sols. Les techniques comme la phytoremédiation, l'électrocinétique ou la vitrification ne seront pas abordées dans ce mémoire.

1.2.1 Traitabilité des sols

La maîtrise de la distribution géochimique des métaux lourds dans le sol à traiter est devenue une nécessité, afin de développer des techniques adéquates de restauration de sites contaminés. De ce fait, la spéciation des métaux lourds dans les sols a fait l'objet de plusieurs études (Khan et Frankland, 1983 ; Brown *et al.*, 1986 ; Gibson et Farmer, 1986 ; Calvet *et al.*, 1990 ; Tuin et Tels, 1990 ; Van Beschoten *et al.*, 1997 ; Galvez-Cloutier et Dubé, 1998 ; Papassiopi *et al.*, 1999).

Les métaux lourds sont liés à la structure du sol selon quatre mécanismes :

1. Adsorption à la surface des minéraux argileux, des oxydes/hydroxydes (Fe, Mn, Al) et de la matière organique ;
2. Précipitation/coprécipitation avec les minéraux secondaires (carbonates, oxydes/hydroxydes, sulfures) ;
3. Complexation avec la matière organique ;
4. Insertion des métaux lourds dans la structure cristalline des minéraux primaires (Van Beschoten *et al.*, 1997 ; Galvez-Cloutier et Dubé, 1998 ; Papassiopi *et al.*, 1999).

Il est donc impératif d'étudier ces quatre différents mécanismes de rétention avant de pouvoir proposer une chaîne de décontamination pour le traitement d'un cas spécifique de sol.

Les chercheurs de l'INRS-Géoressources (maintenant INRS-Eau, Terre et Environnement) et du Centre de Recherches Minérales du Québec (anciennement CRM mais actuellement COREM) ont proposé un protocole de base de traitabilité de sols et des sédiments comportant cinq étapes, consistant à des technologies minéralurgiques (Environnement Canada, 1998). Le Tableau 2 reprend sommairement ce protocole d'évaluation.

Tableau 2 Protocole d'évaluation de la traitabilité des sols, des sédiments et des boues par des technologies minéralurgiques (Environnement Canada, 1998)

Étapes	Procédures
Échantillonnage	Étude de l'historique de la contamination
	Prélèvements et conservation
Caractérisation par l'approche minéralurgique	Analyse granulométrique
	Analyse chimique
	Étude minéralogique
Confirmation de l'application des technologies minéralurgiques	Étude des données de la caractérisation par l'approche minéralurgique
Élaboration du schéma de traitement préliminaire	Conciliation des données de la caractérisation avec les conditions d'utilisation et les performances des différents équipements minéralurgiques
Validation et optimisation du schéma de traitement	Essais à l'échelle du laboratoire et semi-industrielle

1.2.2 Solidification et stabilisation

La solidification est un procédé de transformation d'un sol contaminé en un produit de sorte qu'une lixiviation subséquente ne libère plus de polluants. Elle implique un processus physique de transformation d'une substance liquide en une substance solide par ajout d'agents de solidification tels les ciments.

Les liants hydrauliques, dont les propriétés permettent de fabriquer des bétons, constituent des matrices de choix pour les procédés de solidification/stabilisation pour les boues d'épuration

contenant des métaux lourds et des sols contaminés. Le procédé à base de liants hydrauliques (ciments, laitiers, etc.) a deux objectifs principaux :

- Formation d'une matrice solide assurant d'une part l'intégrité de la structure et, d'autre part, une diminution du caractère soluble ;
- Immobilisation des polluants à l'intérieur des monolithes : transformation en composés peu solubles par des réactions de complexation, formation de silicates ou d'aluminates. Les déchets sont mélangés à des réactifs de base de silicates et d'aluminates ainsi qu'à des additifs. Le mélange additionné à de l'eau passe ensuite dans un malaxeur. Enfin, il est extrait et mis en forme par coffrage ou compactage.

Il existe deux autres types de procédés, soient par liants bitumineux ou par vitrification.

Les sols traités par les techniques de solidification et de stabilisation respectent les normes environnementales, car la quantité de métaux mesurée dans les lixiviats des sols traités est infime par rapport aux teneurs obtenues dans les lixiviats des sols non traités. Cette technologie présente toutefois des inconvénients qui sont :

- La réaction de solidification est une réaction exothermique ;
- Limitation de l'utilisation de cette technique en cas de présence de métaux amphotères comme le plomb et l'aluminium ;
- Il faut aussi noter que leur efficacité n'est pas absolue car un certain relargage de contaminants peu subsister à long terme après le traitement.
- Il y a souvent augmentation de la masse et de volume du sol.

De ce fait, ce type de traitement est souvent réservé aux cas où il n'existe pas d'autre véritable traitement de décontamination applicable (USEPA, 1993). Enfin, les coûts de traitement sur site varient de 100 à 150 \$US/m³ (dont 40 \$ pour le mélange) (USEPA, 1993).

1.2.3 Isolation et confinement

L'isolation et le confinement, quoique de moins en moins utilisés, sont des méthodes de contrôle des sols contaminés encore en application pour des raisons économiques. Cette technique consiste à créer une barrière physique autour de la source de pollution empêchant une dissémination des polluants visant à les isoler de l'environnement.

Avec des moyens du génie civil tels que parois moulées dans le sous-sol ou une étanchéité de surface, on empêchera les précipitations ou la nappe phréatique de s'infiltrer dans le corps de la décharge et de lessiver les polluants. Cette méthode utilise souvent des cycles à faible conductivité hydraulique ou des membranes géotextiles étanches à l'eau.

1.2.4 Séparation physico-chimique

Les techniques minéralurgiques mises au point par l'industrie minière dans le but de concentrer les métaux peuvent être utilisées dans le traitement des sols contaminés par les métaux (Tableau 3). Ces techniques séparent les particules selon leurs propriétés physiques soit selon la taille, la densité, la susceptibilité au magnétisme et les propriétés de surface (flottation).

La contamination des sols par les métaux lourds est étroitement liée à la granulométrie des particules, et des études précédentes ont montré que cette contamination est plus souvent maximale pour la granulométrie fine. Ainsi, Hall et Holbein (1993) rapportent dans leurs travaux que la fraction inférieure à 210 μm était très contaminée, alors que Lang et Mourato (1993) font état de celle plus petite que 63 μm de même que Rubin *et al.* (1990) et Mercier (2000).

Ces techniques minéralurgiques ont donc pour but de séparer les particules constituant un sol contaminé en fonction de sa granulométrie afin de diminuer considérablement le volume de matériel à décontaminer ou à disposer.

L'utilisation des techniques de séparation physico-chimique, principalement par hydrocyclonage, a été beaucoup utilisée pour la décontamination des sédiments pollués aux Pays-Bas et en Allemagne (De Waaij et van Veen, 1988 ; Faseur *et al.*, 1988 ; Werther *et al.*, 1988).

Tableau 3 Principaux procédés de séparation physico-chimique servant à restaurer un site de même que leur principe d'action et leurs conditions d'utilisation (Environnement Canada, 1998)

Technologie	Principe	Conditions d'utilisation
Concentration gravimétrique (séparateur par milieu dense, spirale, séparateur à gravité multiple, etc.)	Différence de masse volumique entre les minéraux	Taille des particules supérieure à 1 μm Différence entre les masses volumiques des matériaux à séparer supérieure à 1 g/cm^3 Degré élevé de libération des contaminants inorganiques
Flottation (cellule et colonne de flottation)	Propriétés hydrophobes et hydrophiles des surfaces des particules	Taille des particules supérieure à 5 μm Surfaces des particules à séparer démontrant des propriétés hydrophobes naturelles ou stimulées (ajout de réactifs chimiques) Degré moyen de libération des contaminants inorganiques (formes non agglomérées, fondues ou associées chimiquement à la matrice)
Séparation magnétique (convoyeur à tête magnétique, séparateur humide à tambour)	Propriétés magnétiques des minéraux	Taille des particules supérieure à 75 μm Contaminants métalliques présentant des propriétés ferromagnétiques (fer, magnétite) Séparation des paramagnétiques comme le carbonate de plomb en augmentant l'intensité du champ magnétique Degré moyen de libération des contaminants inorganiques
Séparation électroacoustique (séparateur électrostatique ou électrodynamique)	Différence de conductivité électrique entre les minéraux	Taille des particules comprises entre 60 et 500 μm Les matériaux à séparer doivent être parfaitement secs Degré élevé de libération des contaminants inorganiques

Généralement, un traitement de la partie la plus contaminée (généralement celle de la granulométrie fine) par des procédés hydrométallurgiques ou pyrométallurgiques est souvent utilisé après la séparation physico chimique.

Cependant, ces techniques de séparation physico chimiques présentent des limites car les particules visées ne doivent pas être liées chimiquement à la matrice. De plus, les matériaux contaminés doivent présenter une granulométrie appropriée pour que leur séparation soit envisageable.

1.2.5 Séparation hydrométallurgique

La séparation hydrométallurgique est un domaine extrêmement vaste. Ainsi, plusieurs techniques de solubilisation des métaux lourds ont été étudiées afin de décontaminer les sols pollués inorganiquement.

Au cours des dernières décennies, plusieurs chercheurs ont étudié la disponibilité des métaux lourds dans les sols en appliquant différentes conditions de pH et de potentiel d'oxydoréduction (Garnett *et al.*, 1985 ; Elliot *et al.*, 1986 ; Baath, 1989 ; Tyler *et al.*, 1989).

Les paramètres les plus étudiés lors d'une solubilisation des métaux lourds sont le pourcentage de solides totaux, le taux d'agitation, le pH, le potentiel d'oxydo-réduction, le temps de réaction, les acides ou autres agents chimiques, le dosage des produits chimiques, le contrôle de la température, etc.

1.2.5.1 Lixiviation chimique avec un agent chélateur

La lixiviation chimique par ajout d'un agent complexant constitue une approche qui a été étudiée sérieusement pour l'extraction des métaux lourds des sols contaminés en formant des complexes métalliques solubles. En effet, les chélateurs sont des composés ayant la propriété de se lier fortement et de manière plus ou moins spécifique à un ion positif bivalent et trivalent (notamment métallique) avec lequel ils forment un composé (ou chélate) dans lequel l'atome central est lié aux atomes voisins par au moins deux liaisons en formant une structure annulaire. L'acide éthylènediaminétracétique (EDTA), l'acide nitrilotriacétique (NTA) et l'acide diéthylènetriaminepentaacétique (DTPA) sont les principaux agents chélateurs ayant été testés

pour l'enlèvement des métaux lourds (Legiec, 1997 ; Fisher *et al.*, 1998 ; Rampley et Ogden, 1998 ; Samani *et al.*, 1998).

Les arguments généralement avancés en faveur de l'utilisation des agents chélateurs sont les grandes capacités de lixiviation de ces agents, la grande stabilité thermodynamique et la bonne solubilité des complexes métalliques formés, une faible adsorption des agents complexants et des composés métalliques par les sols et une grande stabilité des composés métalliques qui inhibent les éventuelles transformations chimiques et biologiques (Fisher *et al.*, 1998).

Peters *et al.* (1995) ont utilisé dans leur recherche l'EDTA et la NTA sur des sols argileux contaminés entre 500 et 10 000 mg Pb/kg utilisant des concentrations entre 0.01 et 0.1 M et un pH variant entre 4 et 12. Leurs études montrent que le rendement d'extraction utilisant l'EDTA dépasse généralement les 60%, quel que soit la concentration et le pH utilisés.

Elliot et Brown (1989) ont mené une étude comparative pour évaluer le pouvoir d'extraction de l'EDTA et la NTA. Les sols étudiés étaient extrêmement contaminés et renfermaient 211 000 mg Pb/kg. Les concentrations utilisées varient entre 0.01 et 0.08 M pour les deux agents complexants dans une gamme de pH comprise entre 4 et 12. Les deux chercheurs ont constaté que pour une même concentration et un même pH, la complexation par l'EDTA est plus efficace que pour la NTA, et ceci est dû aux constantes de stabilité conditionnelle $pK(Pb-EDTA)=18$, et $pK(Pb-NTA) = 11.4$. À titre d'exemple, l'extraction du plomb par l'EDTA est comprise entre 35% pour un $pH = 10.5$ et une concentration de 0.02 M et 95% pour un $pH = 4$ et une concentration de 0.08 M. Par contre, pour la NTA il est seulement de 11% pour un $pH = 11.5$ et à une concentration de 0.01 M et 63% pour un $pH = 10$ et une concentration de 0.06 M.

Elliot et Brown (1989) ont aussi étudié l'effet de l'ajout d'un électrolyte comme l'hypochlorite de sodium à une solution d'EDTA. Ils ont constaté une augmentation de 10% dans l'extraction du plomb, alors que cet ajout d'électrolyte sur la NTA provoque une diminution importante du rendement de solubilisation du plomb.

Steele et Pichtel (1998) ont étudié également le pouvoir de plusieurs extractants chimiques pour l'élimination du plomb et du cadmium d'un sol très contaminé qui contenait des concentrations respectives de 65 200 mg Pb/kg et 52 mg Cd/kg. Le but de leur recherche était :

1. Évaluer le pouvoir des différents produits (EDTA, ADA, PDA et l'acide chlorhydrique), pour éliminer le plomb et le cadmium du sol étudié ;
2. Estimer le pouvoir des cations calcium à déplacer le plomb du complexe métal-ligand.

Le procédé utilisé était en batch utilisant l'EDTA (pH = 4.5), ADA (pH = 6.5) et PDA (pH = 4.5) et HCl. Les concentrations utilisées étaient de 0.025 M, 0.0375 M et 0.075 M correspondant respectivement aux fractions molaires ligand : Pb = 1.5/1, 2.5/1 et 5/1. Cette étude a montré que l'extraction du plomb par l'EDTA est indépendante de la concentration en ligand pendant la première heure de réaction, mais au fur et à mesure que le temps passe (après 1 h) cette concentration en EDTA joue un rôle important pour la suite de l'enlèvement du plomb.

Steele et Pichtel, (1998) ont réalisé trois extractions consécutives de 1 h sur un même sol. Ils ont constaté que plus de 82% du plomb a été éliminé du sol suite à ces traitements. Pendant la première extraction, le rendement était de 58% pour le plomb, alors que pendant la deuxième étape ce rendement n'était que de 48% du plomb restant suite à la première extraction.

Hessling *et al.*, (1989) ont étudié les techniques de lavage et de traitement des sols contaminés par lavage à l'eau à pH = 7 ;

1. Lavage à l'eau contenant 0.05% en masse de surfactant ;
2. Lavage à l'eau contenant une fraction molaire de 3/1 d'EDTA avec un pH compris entre 7 et 8.

Les résultats ont montré tout d'abord que l'eau seule ne dissout pas le plomb du sol, et révélé que les surfactants et les agents de chélation comme l'EDTA offrent une bonne initiative pour le lavage d'un sol contaminé par le plomb. De plus, ces auteurs ont conclu qu'il y a une relation entre le degré de contamination, le type de sol (% en argile, en matière organique, en sable, etc.), et la granulométrie des particules.

Neale *et al.* (1997) ont étudié l'efficacité de l'acide nitrique, de l'acide chlorhydrique, du fluorosilicique (FSi), de l'acide citrique, du EDTA, du NTA, du DTPA et du NaOH pour traiter des sols argileux et sablonneux contaminés. Les concentrations testées des agents d'extraction

étaient de 0.01 M, 0.05 M et 0.1 M. Six des 11 sols utilisés étaient fortement contaminés dont trois renfermant plus de 10 000 mg Pb/kg et les trois autres moins de 10 000 mg Pb/kg. Les résultats ont montré que le rendement d'élimination du plomb et du cadmium dépend de la concentration initiale de ce métal dans le sol. Des rendements plus élevés d'extraction des deux métaux ont été observés pour les sols les plus contaminés (plus de 10 000 mg Pb/kg et 500 mg Cd/kg). Neale *et al.* (1997) ont aussi étudié les effets de la composition et de la structure du sol sur le pourcentage d'élimination des métaux. Les résultats ont montré que l'enlèvement du plomb est plus important pour les sols argileux que pour les sols sablonneux. Ce résultat n'est pas en cohérence avec la théorie et cette différence a été expliquée par le fait que ces sols argileux contiennent une bonne partie de matières organiques et humiques qui renferment des groupements fonctionnels capables d'adsorber les métaux lourds. L'énergie d'adsorption est un phénomène de basse énergie, alors qu'en lixiviation on utilise des niveaux énergétiques beaucoup plus élevés. C'est la spéciation chimique et le fait que les contaminants sont inclus dans la matrice qui sont les phénomènes les plus importants.

Pichtel *et al.* (2001) ont choisi de faire leurs études sur quatre types de sols ; un sol naturellement très contaminé (65 200 mg Pb/kg), alors que les trois autres ont été artificiellement contaminés, et ayant des concentrations en plomb comparables au premier. L'extraction avec l'EDTA à 0.075 M a donné des rendements de 100% pour les sols artificiellement contaminés alors que le rendement n'est que de 58% pour le sol naturellement contaminé. Ceci est dû au fait que le sol naturellement contaminé possède un pourcentage en plomb résiduel de 36%, c'est à dire du plomb insoluble incorporé dans la structure cristalline du sol. Par contre, les trois autres sols ont un pourcentage de plomb résiduel ne dépassant pas 3%. Le plomb contenu dans les sols artificiellement contaminés est donc plus facilement disponible, puisqu'il est sous forme de carbonate ou organique, échangeable ou soluble dans l'eau.

Neale *et al.* (1996) ont également étudié la capacité de plusieurs chélates et acides pour extraire les métaux lourds de trois types de sol (argile, silt et sable) collectés de huit bases militaires américaines. Les sols étaient contaminés par différentes concentrations de plomb (4 000 à 300 00 mg Pb/kg), de cadmium (40 à 1 000 mg Cd/kg), et de chrome (500 à 2 000 mg Cr/kg).

- Les acides forts utilisés étaient les suivants : acide fluosilicique, acide nitrique (HNO_3), l'acide chlorhydrique (HCl), et l'acide citrique ;
- Les chélates utilisés étaient les suivants : EDTA, DTPA et la NTA, en plus du NaOH .

Chaque agent a été utilisé selon trois concentrations différentes : 0.01 M, 0.05 M et 0.1 M. Pour chaque expérience, les agents d'extraction ont été additionnés au sol contaminé et mélangés pendant trente heures. Les résultats obtenus ont montré que le cadmium est plus facile à extraire que le plomb et que ce dernier est plus facile à extraire que le chrome. Les résultats ont montré aussi que contrairement à la théorie de solubilité, la NTA est plus efficace pour l'extraction du plomb, du cadmium et du chrome que l'EDTA.

Papassiopi *et al.* (1999) ont étudié l'utilisation de l'EDTA pour enlever les métaux lourds d'un sol calcaire contaminé. Les échantillons prélevés du site contaminé pour cette étude présentaient des concentrations variant entre 35 000 et 500 mg Pb/kg. Le maximum d'extraction des métaux était de 57% pour le plomb, 45% pour le zinc et 48% pour le cadmium. Ces résultats ont été obtenus avec deux lavages consécutifs à la $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ concentré (0.25 M) et un rapport solide/liquide de 0.1. Ces auteurs ont montré que la co-dissolution de la calcite (CaCO_3) consomme plus de 90% de l'EDTA utilisée, alors que les métaux ne se complexent qu'avec les 10% restant. Le traitement d'un sol calcaire contaminé à l'EDTA est donc un procédé qui coûte cher. Il est donc impératif, dans ce cas, d'arrêter la dissolution de la calcite ou bien de trouver un moyen pour régénérer l'EDTA utilisé.

Papassiopi *et al.* (1999) ont montré dans par ailleurs qu'il est possible d'éviter la dissolution de la calcite et d'optimiser le degré d'utilisation de l'EDTA pour une élimination sélective du plomb en utilisant le sel de calcium EDTA (Na_2CaEDTA) au lieu du disodium EDTA. Les paramètres étudiés lors de cette étude sont : le choix du type de l'EDTA (Na_2CaEDTA ou $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$), le temps de réaction, l'excès stœchiométrique du ligand en respectant le contenu du sol en plomb (fraction molaire EDTA : Pb), ainsi que l'effet de deux lavages consécutifs à l'EDTA. Les expériences ont montré que le $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ est plus efficace que Na_2CaEDTA pour l'extraction du plomb : 77% et 51% respectivement au bout de 32 jours et une fraction molaire EDTA : (Zn+Pb) de 1.25. Le traitement avec Na_2CaEDTA s'est avéré inefficace pour

l'élimination du zinc, et cela est dû à la cinétique de la réaction qui est très lente (la réaction est thermodynamiquement possible). Un maximum d'extraction du plomb est obtenu (75%) quand le sol est mélangé avec une solution fraîche de Na_2CaEDTA lors de trois lavages successifs. La même quantité d'EDTA correspondant à un excès stœchiométrique $\text{EDTA}:\text{Pb} = 3/1$ mol/mol a donné de meilleurs résultats, lorsqu'elle a été appliquée en trois étapes successives avec un bas rapport molaire pour chaque étape (1/1), que pour une seule étape de lixiviation à haut rapport molaire 3/1. D'autre part, cette étude a montré que le traitement par la Na_2CaEDTA protège la calcite du sol et empêche sa dissolution. On remarque donc que la lixiviation par Na_2CaEDTA sur un sol calcaire contaminé par le plomb est une bonne alternative pour le traitement de ce site.

Par ailleurs, le recyclage des agents complexants ou la diminution des concentrations requises ont été sérieusement explorés en raison de leurs coûts élevés. Hong *et al.* (1999) ont étudié une méthode d'extraction des métaux lourds des sols contaminés par l'EDTA comportant une première étape de solubilisation et une deuxième étape de régénération et de réutilisation de l'EDTA. Selon ces auteurs, une réutilisation de l'EDTA est nécessaire au moins trois fois pour que le procédé de traitement soit économique. Deux sols contaminés ont été étudiés ; le premier est un loam sablonneux qui contient 15 500 mg de Pb/kg de sol, le deuxième est un sable loameux et contient 2 370 mg de Pb/kg de sol. La solubilisation des métaux a été effectuée en ajoutant du sol contaminé à la solution d'EDTA avec un pH compris entre 7.0 et 7.5, suivi d'une agitation durant quatre heures. Les paramètres essentiellement étudiés par ces auteurs sont :

1. La concentration d'EDTA : (3 et 50 mM) ;
2. Le ratio solide liquide : (5% - 40%) (p/p).

La récupération de l'EDTA du complexe Métal-EDTA a été effectuée en ajoutant une quantité de Na_2S , puis en ajustant le pH à 9 pour la destruction de la liaison Métal-EDTA. Le mélange était agité pendant une heure. Un précipité (Me-S) se formait lors de cette réaction. Le lixiviat a été centrifugé, décanté, filtré puis analysé pour mesurer les métaux restants en solution. Les résultats ont montré que l'extraction avec une concentration d'EDTA de 20 mM sur le loam sablonneux (ratio solide liquide= 5%) a donné respectivement 91%, 60% et 56%, de plomb, cuivre et zinc. L'extraction avec une solution d'EDTA de concentration 50 mM sur le sable loameux (ratio solide liquide = 5%) a donné respectivement 88%, 36% et 13% de plomb, de

cuivre et de zinc. L'expérience montre aussi que la séparation du métal du complexe métal-EDTA est d'autant plus importante que la fraction solide/liquide est la moins élevée.

Andrew Hong *et al.* (1999) ont remarqué qu'en traitant 5 g de sable loameux contaminé à l'EDTA (50 mM), à pH = 7.4 et sous une agitation pendant quatre heures, ils arrivent à solubiliser 100%, 48% et 14% du plomb, cuivre et zinc respectivement, et ceci après 6 cycles consécutifs alors que sous les mêmes conditions mais avec une concentration en EDTA de 20 mM, ils arrivent à extraire 100%, 33% et 14% du plomb, cuivre et zinc respectivement, mais après 7 cycles consécutifs. L'EDTA peut être régénéré en ajoutant un léger excès de Na₂S sous des conditions alcalines à pH 10.

Chulsung Kim *et al.* (1999) ont élaboré une méthode de recyclage d'une solution contenant le complexe Pb-EDTA et évalué son efficacité pour le traitement des sols contaminés par le plomb. Ils se sont basés sur le fait que la stabilité du complexe métal-EDTA en présence d'autres métaux peut être estimée moyennant la connaissance des valeurs des constantes de stabilité, du pH, des concentrations des métaux et de l'EDTA en solution.

Un diagramme illustrant les constantes de stabilité conditionnelles en fonction du pH a montré qu'à bas pH (inférieur à 3), la tendance de formation du complexe métal-EDTA suit l'ordre suivant : $\text{Fe}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Al}^{3+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$. On peut remarquer qu'une tentative de substitution du plomb du complexe Pb-EDTA par le fer pour former Fe-EDTA à pH acide est envisageable, et les ions ferriques du complexe Fe-EDTA peuvent être précipités par la suite, par l'ajout de NaOH pour former le Fe(OH)₃ qui sera éliminé, on obtient donc une solution d'EDTA qu'on pourra utiliser dans un autre cycle de traitement d'un nouveau sol contaminé.

Les expériences ont été réalisées sur trois types de sol; le premier sol récupéré d'un site de recyclage de batteries, noté Sol A : 13 260 mg Pb/kg, Sol B : 6 238 mg Pb/kg provient d'une base militaire en Floride, et un Sol artificiellement contaminé noté C : 2 413 mg Pb/kg. Dans un premier temps, les auteurs ont cherché à évaluer l'efficacité de la substitution du plomb par le fer du complexe Pb-EDTA. Pour cela, du FeCl₃ est ajouté à une solution Pb-EDTA 0.005 M à pH compris entre 2 et 4 et en agitant durant 6 h. Le phosphate de sodium est ensuite ajouté afin de précipiter le plomb (agitation pendant 10 h). L'expérience a montré que la meilleure substitution du plomb par le fer (100%) se fait quand le rapport molaire Fe/Pb = 1.5. La solution de Fe-

EDTA une fois obtenue va être traitée par ajout de NaOH sous des conditions alcalines (pH = 12) pour précipiter le fer. Cette solution d'EDTA finalement récupérée va être comparée avec une solution fraîche d'EDTA de concentration 0.005M pour traiter le sol A en batch. L'expérience a montré que le pouvoir de la solution recyclée pour l'extraction du plomb est environ 65% à 95% du pouvoir d'une solution fraîche dans la gamme de pH comprise entre 4 et 11. Les auteurs ont montré que le traitement des trois sols A, B et C en batch avec cette méthode de recyclage sur plusieurs cycles (3 ou 4 cycles) a donné de très bons résultats.

1.2.5.2 Lixiviation avec d'autres composés chimiques

Le chrome se trouve naturellement dans le sol avec un degré d'oxydation +3 (Cr^{3+}), mais cette valence représente la forme la moins mobile. Tuin et Tels (1990) ont d'ailleurs proposé l'utilisation de l'hypochlorite de sodium (NaClO) et du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) comme agents oxydants pour transformer le Cr^{3+} en Cr^{6+} . Avec des sols argileux, Tuin et Tels (1990) ont atteint des rendements d'extraction du chrome de 43% après 0.5 h de traitement avec une solution d'hypochlorite de sodium (0.46 M) à pH 8.5. Ce rendement s'élève à 70% avec un traitement thermique (80°C).

Assink et Rulkens (1987), ont réalisé des études comparatives visant à évaluer l'efficacité d'extraction des métaux lourds par lixiviation chimique HCl (pH = 1) et par lixiviation à l'acide nitrilotriacétique (NTA). Ces travaux ont montré que l'utilisation de l'acide chlorhydrique est plus performante en terme de coût et d'efficacité que l'utilisation du NTA.

Des études récentes ont montré que l'extraction des métaux lourds des sols contaminés avec des solutions acidifiées très concentrées en chlorure de sodium constitue une alternative performante et économique. En effet, les minerais majeurs constituant un sol contaminé par le plomb qui sont le PbS et le PbCO_3 se transforment en chloro-complexes solubles.

Nedwed *et al.* (2000) ont étudié l'extraction du plomb d'un sol très contaminé (67 400 mg de Pb/kg de sol) par l'EDTA et par des solutions acides très concentrées en NaCl. Ces auteurs ont pu conclure qu'une extraction avec une solution concentrée d'EDTA (0.614 M) à un pH compris entre 6 et 8 et une fraction molaire EDTA/Pb = 14.5, en trois étapes (1 h pour chaque étape)

enlève approximativement la même quantité de plomb qu'une extraction en deux étapes avec une solution concentrée en chlorure de sodium (4.3 M) à pH = 4.

Mercier *et al* (2002a) ont étudié une technique de traitement de sol contaminé par plusieurs métaux lourds en combinant un procédé physique et un procédé chimique. L'étape de solubilisation des métaux consiste en une lixiviation avec de l'acide chlorhydrique et l'acide acétique à pH = 2, un pourcentage en solides de 5 % et à une température de 20°C sur les particules ayant une granulométrie comprise entre 63 et 850 µm. Le rendement d'extraction du plomb obtenu est compris entre 33.9 et 82.5%.

1.3 Traitement des effluents chargés en métaux lourds

Les sources de déchets contenant des métaux lourds sont diversifiées tant du point de vue de leur nature que de leur distribution géographique. Pour les seuls États-Unis, la production annuelle de déchets générés par les industries minières, métallurgiques et de transformation de métaux a été estimée en 1987 à 1.8 milliards de tonnes (Brooks, 1991).

La présence dans les rivières et les cours d'eau de métaux lourds comme le cuivre, le zinc, le cadmium et le plomb causent de nombreux problèmes en raison de leur très grande toxicité (Alloway et Ayers, 1993 ; Ulmanu *et al.*, 1996). En effet, chez les personnes souffrant d'intoxications métalliques, on trouve les métaux toxiques dans la plupart des tissus mous, surtout le foie, les reins mais aussi dans les os. Une fois absorbés, les métaux lourds sont souvent difficiles à éliminer. La demi-vie de la plupart d'entre eux dans le corps humain est longue (30 ans pour le cadmium). Les effets d'une exposition de longue durée aux métaux (Cd, Cu, Pb, Sn, Zn) sont, entre autres, la gastro-entérite, l'irritation pulmonaire, l'insuffisance rénale et hépatique. De plus, elle pourrait également provoquer des cancers.

Pour cette raison, le traitement des effluents contenant des métaux a fait l'objet de nombreux efforts de recherche et de développement au cours des dernières années (Brooks, 1986, 1991 ; Chmielewski *et al.*, 1997). Quelques exemples de sources et de plages de concentrations de divers métaux présents dans des effluents industriels sont donnés au Tableau 4 (Blais *et al.*, 1999).

Tableau 4 Exemples de teneurs en métaux lourds dans les effluents industriels

Type d'effluent industriel	Métal	Concentration (mg/L)
Laminage de feuilles en aluminium, solution d'anodisation usée, lessivage acide de charbon	Aluminium	0 - 7 500
Électroplaquage, alliage métallurgique, céramiques, eaux de drainage acide de mine de plomb	Cadmium	0 - 5 000
Bains de décapage sélectif, solutions de bains de placage, production de dichromate de sodium	Chrome	0 - 270 000
Usinage de fils de cuivre, placage, bains de trempage de métaux,	Cuivre	0 - 3 600
Solutions de bains de décapage à l'acide, production du dioxyde de titane, eaux de drainage acide de mine	Fer	0 - 98 000
Épuration des ferro-alliages, production de manganèse, eaux de drainage acide de mine	Manganèse	0 - 6 700
Transformation de métaux, placage, fabrication de sulfate de nickel	Nickel	0 - 900
Stockage de batteries, imprimerie, peinture, matériels explosifs, fabrication de pigments, placage	Plomb	0 - 900
Grillage du zinc, placage, galvanisation des conduites	Zinc	0 - 48 000

De même, la mise au point récente de nouveaux procédés de décontamination des sols, des sédiments, des résidus miniers et des boues municipales et industrielles a entraîné la production de lixiviats riches en métaux lourds. Le développement de techniques efficaces et économiques permettant l'élimination ou le recyclage des métaux présents dans ces lixiviats est donc devenu également une nécessité (Couillard et Mercier, 1992 ; Couillard *et al.* 1994 ; Blais et Sasseville, 1997 ; Mercier *et al.* 1997 ; Dufresne, 1998).

Différentes technologies de récupération des métaux toxiques à partir des effluents industriels sont applicables et peuvent être regroupés arbitrairement en sept catégories distinctes (Blais *et al.*, 1999):

1. **Précipitation** (Dean *et al.*, 1972 ; Patterson, 1975 ; Patterson *et al.*, 1977 ; Cherry, 1982 ; Peters et Ku, 1984 ; Brooks, 1986, Wei et Basu, 1990, Couillard et Mercier, 1992), **Coprécipitation** (Mukai *et al.*, 1979 ; Snoeyink et Jenkins, 1980 ; Huang *et al.*, 1982 ; McFadden *et al.*, 1985) ;

2. **Adsorption et Biosorption** (Netzer *et al.*, 1974 ; Slapik *et al.*, 1982 ; Brook, 1986 ; Tagushi, 1986 ; Srivas-Tava *et al.*, 1988 ; ; Tiravanti *et al.*, 1988 ; Saleeva et Kydynov, 1989) ;
3. **Cémentation** (Hayes, 1985) ;
4. **Séparation par membranes** (Michaels, 1968 ; Channabasappa, 1970 ; Golomb, 1970, 1973 ; Lonsdale et Podall, 1972 ; Lacey, 1979 ; Spatz 1979 ; Applegate, 1984 ; Brooks, 1986) ;
5. **Extraction par solvant** (Bailar, 1956 ; Stary, 1964 ; Katzin, 1966 ; Morrison et Freiser, 1967 ; Marcus et Kertes, 1969 ; Hayes, 1985 ; Brooks ; 1991 ; Dalton et Quan, 1994) ;
6. **Échange d'ions** (Jellinek et Chen, 1972 ; Hayes, 1985 ; Brooks, 1986 ; Vater *et al.*, 1990 ; Zam-Zow *et al.*, 1990 ; Eyde, 1993 ; Kesraoui-Ouki *et al.*, 1994 ; Duyesteyn, 1998) ;
7. **Électrodéposition et électrocoagulation** (Rojo, 1979 ; Hayes, 1985 ; Brooks, 1986, 1991, Renk, 1989 ; Dalrymple, 1994).

Pour des raisons de concision, la section suivante va traiter uniquement de la technique de récupération des métaux lourds des effluents industriels par électrodéposition et électrocoagulation, car c'est celle que nous avons adopté dans notre travail.

1.3.1 Traitement des effluents chargés par les métaux lourds par électrocoagulation et /ou électrodéposition

Le développement de l'électricité comme nouvelle source d'énergie, l'aspect non polluant et les facilités d'automatisation qu'elle apporte devraient permettre un développement important des techniques électrolytiques de traitement dans les prochaines années (Persin et Rumeau, 1989).

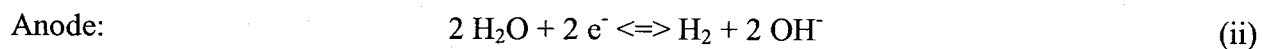
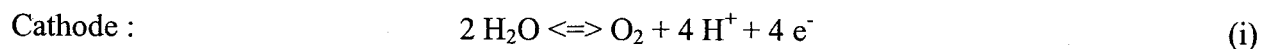
1.3.1.1 Traitement par électrocoagulation floculation

L'électrocoagulation est une technique dérivée de la coagulation classique. Elle permet d'éliminer les particules colloïdales et la pollution dissoute grâce à la production *in situ* de floccs d'hydroxydes obtenus par dissolution anodique d'électrodes solubles (Fe, Al) (Ibanez *et al.*, 1998 ; Chen *et al.*, 2000).

L'électrocoagulation est une technique pouvant être utilisée pour éliminer plusieurs métaux en solution (Al, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Ra, Zn, etc.) (Renk, 1989). En fait, les systèmes de traitement par électrocoagulation peuvent être aussi efficaces pour enlever les solides en suspension, les tannins et les colorants (Blais *et al.*, 1999).

Les floccs d'hydroxydes générés par voie électrochimique sont plus compacts que ceux obtenus par la méthode chimique (Persin et Rumeau, 1989). En outre, l'électrocoagulation requiert moins de réactifs et permet de réduire le volume de boues générées comparativement à la coagulation chimique qui nécessite des concentrations très élevées de réactifs, entraînant ainsi une augmentation du volume de boues (Persin et Rumeau, 1989).

Si le système n'est pas complété par une technique de flottation, les floccs sont, suivant leur densité, soient récupérés à la surface par raclage, soit décantés. Dans le cas où le système d'électrocoagulation ou d'électrofloculation est couplé à un système d'électroflottation, les microbulles d'oxygène ou d'hydrogène formées à l'anode et à la cathode, suivant les réactions énoncés plus bas (équations (i) et (ii)), permettent de faire remonter à la surface les matières en suspension et les colloïdes. Ce qui permet une clarification totale des solutions.



La Figure 1 montre un cas d'une cellule électrolytique parallélépipédique, qui peut être constituée d'une série d'électrodes bipolaires solubles en aluminium ou en fer (acier doux), disposées en parallèles, et séparées par une distance déterminée. Seules les deux électrodes placées aux extrémités de la cellule (électrodes terminales) sont directement connectées au générateur de courant et fonctionnent avec une seule face active, alors que les électrodes

intercalées entre celles-ci fonctionnent sous forme de dipôles (électrodes dipolaires) ayant deux faces actives (positive et négative). Les particules chargées sont mises en mouvement sous l'action du champ électrique.

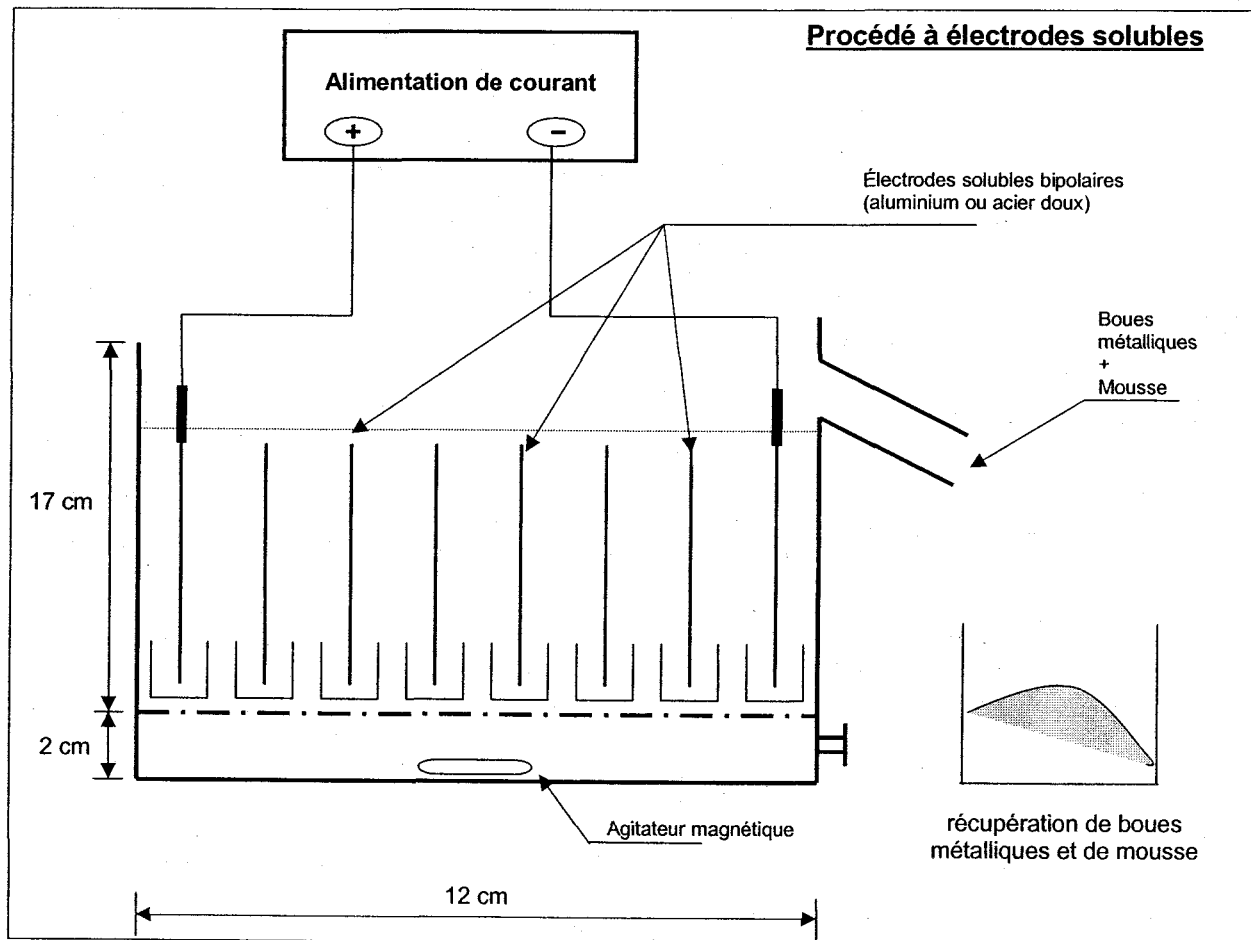
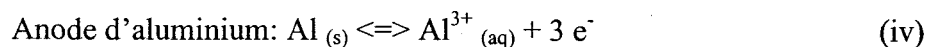
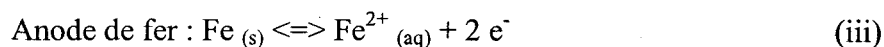


Figure 1 Schéma d'une cellule électrolytique à électrocoagulation (procédés à électrodes solubles)

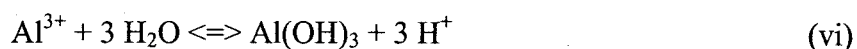
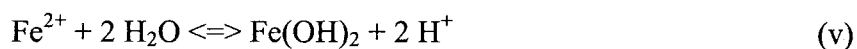
L'utilisation d'électrodes solubles d'aluminium et de fer (acier doux) permet de produire respectivement à l'anode des ions Al^{3+} et des ions $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. Ces ions réagiront par la suite en solution avec les ions OH^- ou des molécules d'eau (H_2O) pour former des hydroxydes

d'aluminium ($\text{Al}(\text{OH})_3$) ou des hydroxyde fer ($\text{Fe}(\text{OH})_2$). Les réactions chimiques décrivant ces processus sont décrites ci-dessous.

- Réactions anodiques :

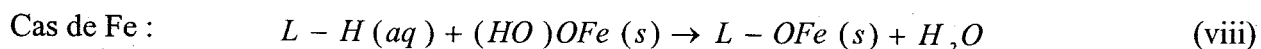
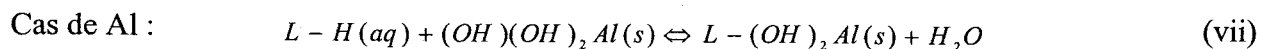


- Réactions chimiques en solution :



Le passage de l'ion aluminium en solution à des formes solides comprend des phénomènes complexes qui sont de véritables réactions de polymérisation ou polycondensation inorganiques (Jolivet, 1994). En effet, l'aptitude des ions aluminium ou de fer à se condenser et à précipiter dépend des conditions physico-chimiques du milieu. Par exemple, aux pH acides ($\text{pH} \leq 2$), l'hydroxyde d'aluminium se dissout et donne lieu à l'ion Al^{3+} , $[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ ou $[\text{Al}(\text{OH})_2]^+$. En milieu alcalin, l'aluminium peut exister sous la forme solide $\text{Al}(\text{OH})_3$, ou sous la forme de polycations $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}$ ou encore, sous forme de complexes anioniques $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ (Do et Chen, 1994).

Ainsi, les polluants en solution peuvent être éliminés par de simples réactions d'addition (ou de substitution) à la surface des particules d'hydroxydes, ou par des phénomènes d'interaction, ou d'attraction électrostatique (Ibanez *et al.*, 1998). Au cours des réactions de substitution, le polluant peut agir comme un ligand (L) et se lier à la surface du complexe métallique suivant les réactions :

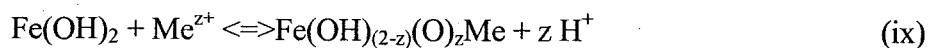


Quant aux phénomènes électrostatiques, ils peuvent être attribués à la présence de particules d'hydrate d'aluminium chargées positivement ou négativement, tels que $[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ et $[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{OH})_2]^-$, susceptibles d'attirer les charges contraires des polluants en fonction des conditions physico-chimiques du milieu.

La cellule électrolytique peut également être branchée différemment par rapport au générateur.

La Figure 2 montre une configuration courante qui consiste à brancher la moitié des électrodes à la borne positive (électrodes solubles) du générateur, alors que l'autre moitié est connectée à la borne négative (électrodes insolubles). Les électrodes sont disposées de tel manière qu'une électrode anodique soit immédiatement suivie d'une électrode cathodique. Cette configuration permet de traiter simultanément l'effluent par électrocoagulation et électrodéposition.

Dans un tel système, les métaux en solution sont principalement éliminés par co-précipitation suivant les réactions ci-dessous:



Où Me^{z+} représente le cation métallique, z la valence du cation et $\text{Me}_{(s)}$ représente le métal déposé à la cathode. En revanche, pour de très faibles intensités, la quantité d'hydroxydes de fer ou d'aluminium formée est en général faible voir négligeable, et les métaux sont principalement éliminés par réduction cathodique suivant l'équation (x) ou par précipitation suivant les équations (x) et (xi).



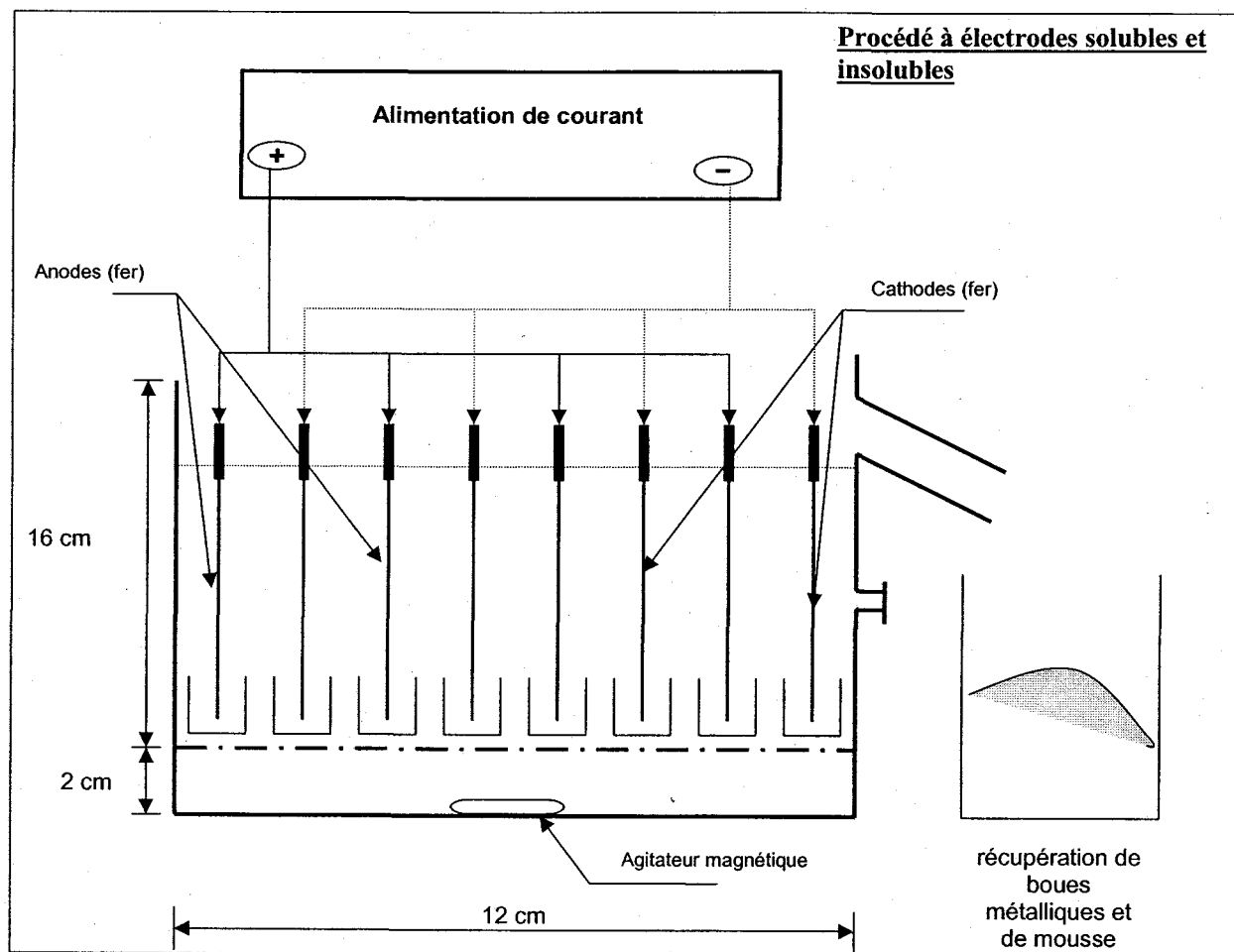


Figure 2 Schéma d'une cellule électrolytique à électrocoagulation et électrodéposition (électrodes mixtes)

1.3.1.2 Traitement par électrodéposition

L'électrodéposition est un procédé électrochimique qui consiste à déposer les cations métalliques à la cathode suivant la réaction (x). Ce procédé va mettre en jeu des électrodes non consommables (ou insolubles).

L'électrodéposition est une technologie bien établie et largement employée dans les industries minière et métallurgique, de transformation des métaux (déchets de placage et de finition des métaux), d'électronique et électrique pour l'enlèvement et/ou la récupération des métaux en

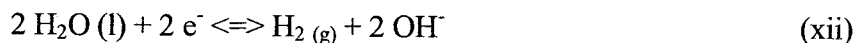
solution (Hayes, 1985 ; Brooks, 1991). L'électrodéposition est une technique de récupération des métaux solubles utilisant des anodes insolubles.

En règle générale, l'électrocoagulation s'applique pour le traitement d'effluent monométallique (un seul métal) avec une concentration d'au moins un pour cent massique (Brooks, 1986, 1991).

La technique d'électrodéposition est particulièrement utilisée pour le traitement d'effluents chargés en métaux lourds (cadmium, nickel, chrome, plomb, cuivre, etc.) ou en métaux précieux (or, argent, palladium) et permet aussi de réduire le volume des boues chargées en métaux lourds. Le métal récupéré à la cathode peut être aisément purifié et recyclé.

Un exemple typique de cellules électrolytiques à électrodes insolubles parallélépipédique est constitué d'une série de quatre électrodes planes en acier inoxydable reliées chacune à la borne négative du générateur de courant, et de quatre électrodes planes en graphites reliées chacune à la borne positive du générateur. Les électrodes sont disposées d'une façon alternée de telle sorte qu'une électrode en acier inoxydable est immédiatement suivie d'une électrode en graphite.

Dans un tel système, les métaux en solution sont principalement éliminés par réduction cathodique (formation de dépôt métallique sur la cathode), suivant la réaction (x) indiquée ci-dessus. En revanche, lorsque l'intensité de courant imposée est importante, certaines réactions secondaires peuvent être observées à la cathode, telle que la réaction de réduction de l'eau ou de l'oxygène :



Les ions OH^- formés peuvent par la suite réagir avec les métaux en solution pour former des hydroxydes de métaux suivant la réaction (xi). Les ions chlorures, s'ils existent en solution peuvent être oxydés à l'anode (graphite) suivant la réaction :



Ces émissions de Cl_2 gazeux peuvent être nocifs et gênant pour le voisinage.

1.4 Objectifs de recherche

Le but de cette étude est de mettre au point un procédé de décontamination des sols pollués par les métaux lourds (essentiellement par le plomb) combinant l'extraction chimique en milieu salin et la récupération du plomb par électrodéposition et/ou électrocoagulation.

L'approche expérimentale comprend trois étapes :

1. Optimisation des conditions de mise en solution des métaux présents dans le sol contaminé par lixiviation en milieu acide et salin (NaCl);
2. Étude de diverses variantes électrochimiques de récupération du plomb extrait du sol;
3. Étude du procédé en boucle avec recirculation des eaux de procédé et réutilisation de l'acide et du chlorure de sodium.

CHAPITRE II

2 RÉSULTATS ET DISCUSSION

Le Chapitre 2 est constitué de l'article suivant : Djedidi Z., P. Drogui, R. Ben Cheikh, G. Mercier et J.F. Blais (2003) **Laboratory Study of Successive Soil Saline Leaching and Electrochemical Lead Recovery**. Cet article a été accepté pour publication dans la revue *Journal of Environmental Engineering - Division American Society Civil Engineering*, le 9 mars 2004.

**LABORATORY STUDY OF SUCCESSIVE SOIL SALINE LEACHING
AND ELECTROCHEMICAL LEAD RECOVERY**

Zied Djedidi¹, Patrick Drogui¹, Ridha Ben Cheikh²,
Guy Mercier¹ and Jean-François Blais^{1*}

¹Institut national de la recherche scientifique (INRS-Eau Terre et Environnement),
Université du Québec, 2800 rue Einstein, bureau 105, C.P. 7500,
Sainte-Foy, Qc, G1V 4C7, Canada,
Phone : (418) 654-2541, Fax : (418) 654-2600, email: blaisjf@inrs-ete.quebec.ca

²École nationale d'ingénieurs de Tunis, B.P. 37, Le Belvédère, 1002 Tunis, Tunisie,
Phone : (216) 1 87 47 00, Fax : (216) 1 87 27 29, email : ridha.bencheikh@enit.rnu.tn

* Corresponding author

2.1 Abstract

This research is related to a laboratory study on the performance of a successive soil saline leaching and electrochemical lead recovery (SSLELR) process for soil decontamination. Preliminary studies were carried out in order to optimise individually, both lead saline leaching and electrochemical lead recovery. Erlenmeyer saline leaching assays showed that, the addition of 5.5 mol NaCl/L in 25% (w/w) of soil pulp density maintained at pH 3.0 was found the most effective condition for lead leaching. Under these conditions, 65% of lead was leached from soil. Electrochemical treatment using iron-monopolar electrode system operated at current intensity of 3.0A was able to reduce lead content in soil-leachate from 650 mg/L to 0.15 mg/L and this, without production of metallic sludge residue. Then, leaching tank reactor and electrolytic cell coupled in a closed loop showed that the lead mass balance of extrants/intrants ratio indicated $99.0 \pm 1.6\%$ of lead was recovered. Likewise, 94.1% of chlorides ions was reused in leaching tank-reactor after electrochemical treatment. The SSLELR process application involved a total cost of 14.88 \$US per ton of soil treated, which included only chemicals, water and energy consumption.

2.2 Key words

Lead, soil, leaching, electrochemical, effluent, removal, solubilisation, sodium chloride

2.3 Introduction

Heavy metal-contaminated soil is one of the most common problems of environmental engineering. The metals most often encountered include lead, chromium, copper, zinc, arsenic, and cadmium. Lead is the most important inorganic contaminant found in contaminated soils (Xintaras 1992). Oral ingestion of contaminated soils and dust by children, principally under the age of 5 years, is the principal cause of lead adsorption (Mercier et al. 2002b; USEPA 1994).

According to ETCS (1998), there are 1 400 000 sites contaminated with metals and/or organic pollutants in Western Europe. In the United States, approximately 217 000 sites are polluted (USEPA 1997), and 31 000 sites are contaminated by heavy metals (Moore and Luoma 1990). Approximately 60% of the 1 200 sites included in the National Priority (Superfund) List are contaminated by heavy metals (USEPA 1992). The most common soil management method is its disposal in landfill sites (USEPA 1997). However, the reduction in number of available landfill sites and the high disposal costs, make this option less attractive (Cheremisinoff 1990). This has resulted in the search for inexpensive and effective processes capable of removing heavy metal from soil (Mercier et al. 2002a; NATO/CCMS 1998; USEPA 1997).

Soil washing is one the most common and simple method used for soil remediation. Other methods can be also used for metal solubilisation from soil, including leaching with inorganic acids (H_2SO_4 , HCl , HNO_3 , etc.) (Masscheleyn et al. 1999; Neale et al. 1997), organic acids (citric acid, acetic acid, etc.) (Bassi et al. 2000; Peters 1999), bioleaching (Bosecker 2001; Zagury et al. 2001), use of chelating agents (EDTA, ADA, DTPA, NTA, PDA, etc.) (Barona et al. 2001; Papassiopi et al. 1999) or biosurfactants (Hong et al. 2002; Mulligan et al. 1999) and oxidative agents (KMnO_4 , H_2O_2 , etc.) (Reddy and Chinthamreddy 2000).

Recently, Nedwed and Clifford (2000) have demonstrated the possibility of removing lead from soils using a concentrated sodium chloride (NaCl) solution as solubilisation agent. Indeed, chlorides ions are able to react with lead and form soluble salts complexes, such as PbCl_4^{2-} , PbCl_3^- or $\text{PbCl}_2(\text{aq})$. Likewise, lead removal has been evaluated simultaneously using sodium chloride solutions and strong oxidant agents (Lin et al. 2001).

Subsequently, solubilised metals should be recovered safely in order to avoid environmental contamination. Heavy metal contained in soil leachates can be effectively removed by methods of precipitation, co-precipitation, ion-exchange, cementation, membrane separation, solvent extraction, adsorption and biosorption (Blais et al. 1999; Brooks 1991; Chmielewski et al. 1997; Patterson 1989). The costs of membrane techniques (ultrafiltration, microfiltration), ion exchange and adsorption exceed that of chemical precipitation (Do and Chen 1994). Chemical precipitation requires often high concentration of chemicals (Ca(OH)_2) and the precipitates formed are voluminous and induce high sludge production (Couillard and Mercier 1992; Meunier et al. 2002). The amount of sludge produced can be reduced by using electrochemical treatment (electrowinning and electrocoagulation). Electrolytic recovery of heavy metals solubilised from soils using EDTA (Juang and Wang 2000a) or citrate (Arévalo et al. 2002) has been studied using a two-chamber cell separated by a cation-selective membrane. The results showed that the cell was effective to remove heavy metals from solution containing strong complexing agent.

The characteristic of an electrolytic system are simple equipment and easy operation, brief retention time and negligible equipment for adding chemicals (Do and Chen 1994). Likewise, metal solubilisation using NaCl as solubilising agent should contribute to enhance soil-leachate conductivity in the electrolytic cell, allowing to minimise the costs of energy consumption.

Finally, heavy metals extraction from soil using NaCl as solubilisation agent followed by electrochemical metals recovery seems to be an alternative and attractive approach for soil remediation. Consequently, a study of successive soil saline leaching and electrochemical lead recovery (SSLELR) has been explored on a laboratory scale. A leaching tank reactor and an electrolytic cell were coupled in a closed loop so that NaCl solution could be reused in the leaching procedure to treat other contaminated soil in a new cycle.

The main objective of the present research was to investigate and demonstrate the SSLELR process performance in a laboratory pilot system. This study is divided into three parts : leachability of lead from PAL-soil, electrochemical lead recovery and coupling both chemical saline leaching and electrochemical technique in a closed loop.

2.4 Materials and Methods

2.4.1 Soil

Soil used in this work came from the Pointe-aux-Lièvres site (Quebec, Canada) and it contained 73% sand, 21% silt and 6% clay. Some physical pre-treatments (Grizzly, Tyler Sweco sieves, Reichert spiral and hydrocyclone) have been applied to this soil to obtain granulometric fractions having different levels of metal contamination. The more metal-contaminated fraction consisting in 86 kg of soil inferior to 20 μm and having 45% (w/w) of water content has been used for this work. The metal concentrations in the soil fraction used in this research are presented in Table 5. As, Pb and Zn concentrations are above the criteria C (commercial and industrial use) set by the Ministry of Environment and Fauna of Quebec (MEFQ, 1999), which are respectively 40, 1000 and 1500 mg/kg. The maximal concentrations of As, Pb and Zn required in the decontaminated-soil for residential or recreational purposes were 30, 500 and 500 mg/kg, respectively. Due to this high level of contamination, this soil can not be used for agricultural, residential, recreational or industrial purposes.

2.4.2 Summary description of the SSLELR process

The successive soil saline leaching and electrochemical lead recovery (SSLELR) process was studied in a laboratory-pilot scale. Based on the technological scheme, a SSLELR treatment process was proposed as shown in Fig. 3. The seven main unit operations in this process were leaching, dewatering, washing, water make-up, pH adjustment, NaCl concentration adjustment and electrochemical treatment. Dewatering, water make-up, washing, and pH adjustment were simple and routine operations while leaching and electrochemical treatment needed to be carefully studied to optimise the process. Therefore, leachability of lead from the contaminated-soil and electrochemical treatment of the Pb-containing leachate were previously studied individually before integrating them in the SSLELR process.

2.4.3 Erlenmeyer saline leaching assays

The flask leaching tests were performed in order to determine economical and optimal conditions for lead removal from the soil. Major operating conditions investigated included : (i) NaCl

concentration; (ii) pH and type of acid used for acidification; (iii) and soil pulp density. Table 6 describes the experimental conditions used for these optimisation tests. Experiments were carried out in 500 mL Erlenmeyer flasks using a total volume of 200 mL of water (including interstitial liquid of the contaminated-soil) for the preparation of soil pulp. Leaching tests were performed at room temperature ($22 \pm 2^\circ\text{C}$) in an orbital shaker (Lab-line, model 4626) at 300 rpm. The sodium chloride (NaCl) added to the soil was provided by Merck company. The pH values were adjusted by addition of either concentrated HCl (12 mol/L) or H_2SO_4 (18 mol/L) (both provided by Fisher Scientific company). The total leaching time was 25 or 30 min. Samples of 12 mL were withdrawn from the flasks every 5 min for lead analysis. Samples were then filtered using a Whatman 934-AH membrane under a vacuum. A volume of 10 mL of the filtrate containing 5% (v/v) of hydrochloric acid (HCl) was stored at 4°C until the lead was analysed.

2.4.4 Batch reactor leaching experiments

Batch reactor leaching tests were performed in order to produce an amount of Pb-containing soil leachate needed for the electrochemical treatment. Optimal conditions previously determined in Erlenmeyer shaken flasks experiments were applied during batch reactor leaching assays. Experiments were conducted in a 10 L acrylic tank reactor containing 700 g (dry weight) of soil in which, a volume of tap water was added to reach a soil pulp density of 25% w/w (330 g/L). Subsequently, sodium chloride was mixed to the soil pulp at a concentration of 5.5 mol/L. The suspension was then acidified to a $\text{pH } 3.0 \pm 0.2$ approximately with H_2SO_4 (12 mol/L). Mixing was achieved by a variable speed mixer (Caframo RZR50 rotor) operated at 300 rpm and using a three blade axial impeller (Stainless steel SS-316L) with a 7.62 cm diameter. After 25 min of leaching, the mixture was centrifuged at 3760 rpm for 10 min using a Beckman Coulter AllegraTM 6 centrifuge, in order to separate solids and liquid. Supernatant was then filtered using Whatman no. 4 membrane under a vacuum. The Pb-containing soil leachate was then transferred into an electrolytic cell for lead recovery.

2.4.5 Electrochemical treatment

The batch electrolytic cell was made of acrylic material with a dimension of 12 cm (width) x 12 cm (length) x 19 cm (depth). The electrodes sets (anode and cathode) consisted of eight parallel pieces of metal plates each, having a surface area of 220 cm^2 , situated 1.5 cm apart and

submerged in the soil leachate. Two types of electrodes have been used as anodes (mild steel and graphite) and as cathodes (stainless steel and mild steel). The electrodes were installed on a perforated acrylic plate placed at 2 cm from the bottom of the cell. Mixing in the cell was achieved by a Teflon-covered stirring bar installed between the perforated plate and the bottom of the cell. A working volume of 1.8 L was used for all experiments. Samples of 10 mL were drawn at 10 min intervals and monitored for pH, ORP and residual lead concentration. Between two assays, electrolytic cell (including the electrodes) was cleaned with 5% (v/v) hydrochloric acid solution and then rubbed with a sponge and rinsed with tap water.

The anode and cathode sets were connected to the negative and positive outlets of the DC power supply Xantrex XFR40-70 (Aca Tmetrix inc., Ont., Canada). Current was investigated over the range 0.5-4.0 A. The current was held constant for each run with a retention time of 90 min. From the way of making the electrical connection, different cells arrangement were studied for lead recovery :

Iron-bipolar electrode system (Fe-BE) : this configuration consisted of eight pieces of mild steel (0.2% of carbon and 99.8% of iron) with only two outmost electrodes physically connected to the power supply; the six interspersed electrodes were operated as bipolar electrodes each, having a negative and positive area. For a given current, the same electric current flowed through all the electrodes. The electrodes were gradually consumed during electrolysis.

Graphite/stainless steel-monopolar electrode system (Gr/SS-ME) : there was an external electrical contact to each anode (graphite) and cathode (stainless steel, 316L) electrode; four anodes and four cathodes alternated in the electrode pack. The electric current was divided between all the electrodes. The anode and cathode electrodes were not consumed during the electrolysis.

Iron-monopolar electrode system (Fe-ME) : the system consisted of eight pieces of mild steel each individually connected to the power supply; four anodes and four cathodes alternated in the electrode pack. The four electrodes connected to the positive outlet of power supply were consumed during the experiments while the four cathodes were insoluble (non-consumable electrodes).

2.4.6 Saline leaching and electrochemical treatment combined for Pb removal from soil

The leaching tank reactor and the electrolytic cell using Fe-ME were coupled in a closed loop. A total of eight consecutive chemical leaching and electrochemical treatment were carried out. Leaching treatment was conducted with 25% (w/w) of soil pulp density and 5.5 mol/L of NaCl at a pH value of 3.0. Electrochemical treatment was operated at a current intensity of 3 A. The volume V_{PL} represented the volume of water added to the contaminated soil during the leaching phase. The total volume of water in the leached-soil also included interstitial water (V_I) initially contained in the contaminated-soil. A volume V_L of supernatant was recovered after leached-soil centrifugation. Dehydrated-soil was subsequently washed during a period of 3 min by adding a volume V_{PW} of water (495 mL). This was followed by centrifugation and a volume V_W of supernatant was recovered while the dehydrated and washed-soil contained a volume V_{SL} of water. The volumes V_L and V_W were mixed together and filtered using Whatman no. 4 membrane under a vacuum. The pH and NaCl concentration of the mixture were respectively adjusted to 1.75 and 4.5 mol/L. The mixture (V_E) was then transferred into the electrolytic cell for lead recovery. After electrolysis, a determined volume of the liquid fraction (V_R) was returned at the head of the process (in leaching tank reactor) while the liquid volume (V_F) in excess represented the final effluent of the process. Metallic-sludge produced during electrochemical treatment contained a volume V_S of water. Samples (20 mL) were collected at different locations (V_L , V_W , V_E and V_F) for pH, ORP, chloride ion and metal analysis.

2.4.7 Analytical

The pH was determined using a pH-meter (Fisher Acumet model 915) equipped with a double-junction Cole-Palmer electrode with Ag/AgCl reference cell. Chloride ions were measured by ionic chromatography using a Dionex DX 300 apparatus (AS14 column, AG14 pre-column) with an AMMS-II suppressor. The metal concentrations were determined with an ICP-AES (Varian, Vista model) and an atomic absorption spectrometer (Varian, SpectrAA 220FS model). Quality controls were performed with certified liquid samples (multi-elements standard, catalogue number 900-Q30-002, lot number SC0019251, SCP Science, Lasalle, Quebec) to insure the conformity of the measurement apparatus. The digestion method of the solid samples was executed by digesting 0.5 g dry samples in presence of HNO_3 , HF and HClO_4 , in a final solution

of 5% HCl (method 3030 I; APHA 1999). The certified sample RTS-3 (CANMET, Canadian Certified Reference Materials Project (CCRMP)) was also digested.

2.5 Results and discussion

2.5.1 Saline leaching treatment

2.5.1.1 *Effect of NaCl concentration*

The influence of NaCl concentration on Pb solubilisation was conducted at a pulp density of 13% (w/w) and at pH value of 4.0. These pH and pulp density conditions have been firstly used according to Nedwed and Clifford (2000). The results are presented in Fig. 4. The best yields of Pb solubilisation (67%) were obtained using 5.0 or 5.5 mol NaCl/L. In comparison, 58% of Pb solubilisation was recorded using 6.0 mol NaCl/L concentration. This discrepancy can be explained by the fact that the limit of solubility of NaCl (6.16 mol/L at 25°C, Lide 2002) was reached when 6.0 mol NaCl/L was used. Consequently, sodium chloride co-precipitated with lead and the yield of Pb solubilisation decreased.

2.5.1.2 *Effect of pH and type of acid*

Fig. 5 represents the lead solubilisation at pH values ranging between 2.0 and 4.0. The yield of Pb solubilisation decreased as the pH increased. After 25 min of leaching, the highest concentrations of Pb in solution were recorded at pH values of 2.0 and 3.0. It was also interesting to compare Pb leaching yields achieved by HCl and H₂SO₄. The results reveal that at pH value of 2.0, 70% and 63% of Pb solubilisation was recorded with H₂SO₄ and HCl respectively (Fig. 6). However, there was not a significant difference in metal solubilisation when using either HCl or H₂SO₄ at pH value of 3.0 (both 63% of Pb solubilisation). According to these results, it would be more economic to use H₂SO₄ for soil acidification at pH value of 3.0; sulphuric acid being less expensive and as effective as HCl.

2.5.1.3 *Effect of soil pulp density*

Fig. 7 shows the yield of Pb solubilisation at pulp densities ranging between 5 and 30% (w/w). The best yields of Pb solubilisation (75 to 81%) were obtained at high pulp densities of 25 and

30% (w/w). As it was very difficult to mixed well a pulp density of 30% (w/w), the soil concentration was maintained at 25% (w/w).

Finally, a concentration of 5.5 mol/L of NaCl, a pH value of 3.0 obtained by means of H₂SO₄ (18 mol/L) and a pulp density of 25% (w/w) were the optimal conditions determined for lead extraction from the PAL soil.

2.5.2 Electrochemical treatment of Pb-containing soil leachate

The optimal conditions determined for lead solubilisation during Erlenmeyer shaken flask experiments were used in leaching tank reactor. After dehydration, the soil leachate containing high concentration of lead was treated in different cells arrangement.

2.5.2.1 Electrochemical coagulation for the treatment of Pb-containing soil leachate

Table 7 presents some of the major results for the electrochemical assays. Electrochemical coagulation refers to a process which electrolytically dissolves anodes (iron electrodes) to form ferrous or ferric hydroxides. As the coagulation process takes place, contaminants (lead for example) are removed together with the hydroxides as sludge. The electrolytical cell used was the Fe-BE. Fig. 8 shows the concentration changes of Pb in the solution through the course of treatment. In the ten first min of treatment, the concentration of Pb dropped from 600 to around 450 mg/L for each current intensity used. Subsequently, the concentration of Pb decreased gradually and became undetectable at the treatment times of 40, 60 and 90 min using respectively 2.5 (or 3A), 2 and 1.5A. Indeed, in the first stage of the treatment Pb was removed by cathodic reduction. Lead metal was formed and deposited on the cathode electrodes. In the second stage of the treatment, Pb was futher removed by precipitation. It took 10 min for the cell to produced enough OH⁻ to compensate the acid-buffer and make the solution alkaline at current intensity of 3A whereas for 2.5, 2, and 1A more than 10 min were required to neutralize the soil leachate solution. When the solution was brought to pH 6.0 or 7.0, a considerable amount of green sludge was produced in the cell (31 to 66 kg/tst). The majority of the sludge was ferrous hydroxide, however an amount of Pb in solution coprecipitated with it.

2.5.2.2 *Electrochemical reduction for the treatment of Pb-containing soil leachate*

Based on the proposed process indicated in Fig. 3, the treated leachate should be reused in the leaching process. Consequently, it was better to maintain a low pH at the end of electrochemical treatment in order to reduce the acid consumption required for pH adjustment. The concept of keeping a low pH in the leachate was to treat the solution by means of electroreduction instead of electrochemical coagulation. Therefore, graphite electrodes were used to replace the mild steel anode electrodes in the cell in order to avoid the anodic dissolution of iron. Stainless steel electrodes were used at the cathode instead of mild steel electrodes in order to avoid chemical dissolution of iron enable to increase the pH. Each of the electrodes was individually connected to the DC power supply (insoluble monopolar electrodes). Fig. 9 shows the concentration of Pb during the electrochemical treatment. At the end of experiments, the residual concentration varied between 100 to 150 mg/L. The yields of Pb removal ranged from 82 to 86% and no sludge production was recorded when the current intensities of 0.5, 1 and 2A were used. In comparison, 74% of Pb removal was measured using 3.0A and 10 kg/tst of metallic sludge was recorded. In fact, for the current intensity of 0.5, 1.0 and 2.0A, Pb was exclusively removed by cathodic reduction (i.e., Pb metal was formed and deposited on the cathode electrodes) whereas at the intensity of 3.0A, an amount of Pb removal was attributed to precipitation. The increase of current intensity induced parasitic reactions, such as water and oxygen reduction, leading to OH⁻ ions formation. Under these conditions, Pb(OH)₂ was formed and could be removed from the solution by precipitation. In all cases, the treated solution had a low pH (2.07 to 2.32) and could be reused in the leaching tank reactor contributing to reduce acid consumption.

2.5.2.3 *Coupling electrochemical reduction and coagulation for the treatment of Pb-containing soil leachate*

In order to remove more than 90% of Pb with a very small amount of metallic sludge produced, additionnal experiments were carried out using simultaneously consumable and non-consumable electrodes (Fe-ME). The results are presented in Fig. 10. The residual concentration became undetectable at a treatment time of 60 min using high intensity of 3.0 and 4.0A. However, it took 90 min for the cell to completely remove Pb from solution. High intensities allowed to produce enough OH⁻ ions to compensate the buffer and make the solution alkaline required for Pb

removal by precipitation. In all cases, the system was effective in removing Pb from solution as expected. The yield of Pb removal was superior to 97% for each imposed current. Indeed, during the treatment three reactions of Pb removal took place simultaneously: cathodic reduction, precipitation and co-precipitation. When the current intensity increased to 4.0 A, a considerable amount (62 kg/tst) of metallic sludge was produced in the cell and Pb was mainly removed by co-precipitation with ferrous or ferric hydroxides. For the low intensity imposed (1 to 2A), Pb was mainly removed by cathodic reduction and a very small amount of sludge was produced (0.39 to 0.64 kg/tst). At a current intensity of 3A, the predominant reaction was also cathodic reduction and only 1.67 kg/tst of sludge was produced.

Finally, the comparison of the results indicates that the best performance of electrochemical treatment to remove Pb from soil-leachate was obtained by the cell containing Fe-ME operated at an intensity of 3A through 90 min of treatment.

2.5.3 SSLELR process for lead removal from soil

After individual optimization stages of both saline leaching and electrochemical treatment, they were integrated in the SSLELR process. Leaching tests and electrochemical treatment have been successively carried out in a closed loop. The treated soil-leachate (V_R volume) containing high concentration of chlorides ions was reused in the leaching procedure in order to treat other contaminated PAL soil inputs in a new cycle. A total of eight cycles were successively performed to determine stages needed for the recycling saline solution for many soil leaching. Complete process study included, water, chloride, and lead mass balances. Table 8 presents the average values of the amount of liquid, lead and chlorides ions, measured at different stages of the complete process during the six intermediate cycles. The quantities were calculated for one metric ton of treated-soil (dry weight).

2.5.3.1 Water balance

One ton of contaminated-PAL soil (dry weight) required a V_T of 3069 L of liquid to reach 25% (w/w) of soil pulp density in the leaching tank reactor. This quantity included V_I contained in contaminated-soil and the volume of H_2SO_4 (69.4 L) needed for acidification of soil. Including the initial interstitial volume and H_2SO_4 addition, a volume of 2464 L (V_R) of liquid coming

from the electrolytic cell was determined and transferred into the leaching-tank reactor. The total outlet liquid per cycle was evaluated to 3966 L. In comparison, the total inlet liquid per cycle was 4073 L. The water balance of extrants/intrants ratio indicated that $97.4 \pm 1.6\%$ was recovered, which was very satisfying since only 2.6% of liquid was lost by evaporation during the treatment.

2.5.3.2 Chloride mass balance

Including the amount of chlorides (401 kg) contained in the recycled liquid volume (V_R) after electrochemical treatment, 147 kg of chlorides (M_{Cl_a}) was added as NaCl to the soil during the leaching stage in order to reach 5.5 mol/L of NaCl. An amount of 500 kg of chlorides was measured in the total liquid volume (V_T) while 362 kg (in V_L volume) and 163 kg (in V_W volume) of chlorides were respectively recovered after dehydration and washing steps. The amount of chloride ions remaining in leached/dehydrated-soil was 50.6 kg (V_D). The total amount of chloride ions in the inlet solution was 548 kg whereas 600 kg was measured in the outlet solution. The chloride mass balance of extrants/intrants ratio indicated that a chloride recovery of $109.6 \pm 4.9\%$ was obtained. This percentage above 100% was probably attributed to chloride ions content in contaminated-soil. It is worth noting that, during the assays, sodium chloride concentration was adjusted to 5.5 mol/L by adding 57.0 kg NaCl/tst (34.6 kg of chloride per ton of treated soil). The real quantity needed for the leaching test without chloride recycling was 586 kg/tst. The difference recorded (551 kg/tst) between the required quantity and the real consumption of chloride was due to the recycling saline solution, which was possible owing to electrochemical treatment used for lead recovery. In fact, chloride ions were neither oxidized nor reduced during electrochemical treatment. Thus, rigorously, 94.1% of chloride ions was recovered during the SSLELR process.

2.5.3.3 Lead mass balance

The initial amount (M_{Pb_i}) of lead in the contaminated-soil was 2730 g. After one treatment cycle of one metric ton contaminated-soil, a residual amount (M_{Pb_f}) of 1018 g of lead was measured in leached/dehydrated and washed soil. A residual amount of 103 g of lead was recorded in the recycling solution (V_R) after electrochemical treatment. The total amount of lead in the outlet solution was 2802 g including : (i) the amount (M_{Pb_f}) of lead measured in leached/dehydrated

and washed-soil, (ii) the amount (M_{Pbr}) of lead deposited on the cathode electrodes, (iii) the amount of lead solubilised but contained in the interstitial liquid (V_D) and finally, (iv) the amount of lead contained in the final effluent (V_F). The total amount of lead in the inlet solution was 2832 g including the amount of lead in the contaminated-soil and in the recycling volume (V_R). Consequently, the lead mass balance of extrants/intrants ratio indicated $99.0 \pm 1.6\%$ of lead recovery. Moreover, including the residual amount of lead ($M_{\text{Pbr}} = 1018 \text{ g}$) in leached/dehydrated-soil and the amount of lead contained in interstitial liquid (V_D), the total residual amount of lead was 1109 g. In comparison, 2730 g was measured in the initial contaminated-soil. Consequently, the percentage of lead recovery should be 59.4%.

Fig. 11 shows the evolution of the lead concentrations in solution during eight consecutive chemical leaching and electrochemical treatment in the close loop. The histograms show that lead solubilisation efficiency was relatively stable throughout the cycles, as well as lead recovery by electroreduction and electrocoagulation.

2.5.4 MINEQL+ simulation

In order to determine the relevant chemical complexes that might be present in the acidic soil leachate, the MINEQL+ chemical equilibrium computer program was used. The results are summarized in Table 9. The numbers between brackets represent the percentage of species formation. This table includes chlorides complexes with divalent metals (Cd^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} and Zn^{2+}). The majority of chloride-lead complexes that should be encountered were PbCl_4^{2-} , PbCl_3^- and $\text{PbCl}_{2(\text{aq})}$ with respective percentage of 59.5, 26.4 and 13.5%.

Additional simulations of chemical balances were also conducted using different pH ranging between 2 to 9. These simulations showed that at a concentration of $2.91 \text{ mmol Pb}^{2+}/\text{L}$ and at pH values up to 7, the chloride lead complexes encountered in solution were PbCl_2 , PbCl_3^- and PbCl_4^{2-} . However, the concentration of these species decreased when the pH increased. Indeed, lead precipitated at ambient temperature in the form of Laurionite (PbClOH) for pH ranging between 7 and 8 or in form of $\text{Pb}(\text{OH})_2$ for pH ranging between 8 and 9. These results were confirmed using the $\text{Log}(M^{n+})$ vs. (pH) diagrams of the metal hydroxides formation described by Hayes (1985).

2.5.5 Economical aspect

Table 10 shows the amount of chemical, water and energy consumed during the SSLELR process (soil saline leaching and electrochemical lead recovery). The soil acidification and pH adjustment of soil-leachate required a concentration of 122 kg H_2SO_4 (100%)/tst. The sodium chloride required 57.0 kg NaCl/tst. An amount of 1 m^3 /tst of water was also required for soil-washing and soil pulp density (25% w/w) adjustment. An energy consumption of 7.6 kWh/tst was recorded for electrochemical lead recovery. At a cost of 0.086 \$US/kg H_2SO_4 (100% pure), 0.060 \$US/kg NaCl, 0.060 \$US/kWh and 0.50 \$US/ m^3 of water, the SSLELR process involved a total cost of 14.88 \$US per ton of soil treated.

It is worth noting that the final effluent (V_F) contained high concentrations of NaCl, which were generated during the SSLELR process. This effluent should be disposed off. The energy consumption required for V_F volume evaporation was roughly evaluated to 578 kWh/tst. However, the cost required for V_F evaporation was not considered because it mainly depends on the energy source available (solar energy, natural gas, electricity, etc.).

Likewise, an amount of 12.0 ± 2.0 kg/tst of metallic residues deposited on the cathode electrodes after each cycle of the SSLELR process was measured. Considering that 1.58 kg Pb/tst was reduced at cathodes electrodes, the lead content in the residues can be estimated at least to 13%. Additional studies should be performed to evaluate the possibility of reusing the cathode electrodes as residues in metallurgical industries.

2.6 Conclusion

The laboratory study demonstrated the feasibility of the SSLELR process for economical and effective lead removal from soil. The best performance of leaching was established at pH value of 3.0 (using H_2SO_4 for acidification) and at 25% soil pulp density with addition of 5.5 mol/L of sodium chloride. Under these conditions, 65% of lead was leached from soil. The best performance of electrochemical treatment was obtained at current intensity of 3A through 90 min of treatment using iron-monopolar electrodes (mild steel) in the electrolytic cell. Under these conditions, more than 95% of lead was recovered.

Saline leaching and electrochemical treatment combined in a closed loop, showed that the recycled-leachate was also effective in removing lead from the contaminated-soil during the first and the last cycle of treatment. The lead mass balance of extrants/intrants ratio indicated that $99.0 \pm 1.6\%$ of lead was recovered. The SSLELR process application involved a total cost of 14.88 \$US per ton of soil treated including only chemical (H_2SO_4 , NaCl), energy and water consumption.

Additional experiments should be necessary to achieved model studies in order to predict different scenarios occuring during the SSLELR process. Finally, the process should be tested in an pre-industrial pilot unit for designing treatment facilities.

2.7 Acknowledgments

Sincere thanks are due to the FCAR, AUPELF-UREF and Canada Research Chair program for their financial support. The authors are very grateful to Myriam Chartier for her technical assistance. Finally, we would like to thank Mustapha Lounès for reading the manuscript and providing useful suggestions.

2.8 Appendix I. References

- American Public Health Association (APHA). (1999). "Standards Methods for Examination of Water and Wastewaters. 20th Edition". American Public Health Association, Washington, D.C.
- Arévalo, E.F., Stichnothe, H., Thoming, J., and Calmano, W. (2002). "Evaluation of a leaching process coupled with regeneration/recycling of the extractant for treatment of heavy metal contaminated solids". *Environ. Technol.*, 23, 571-581.
- Barona, A., Aranguiz, I., and Elias, A. (2001). Metal associations in soils before and after EDTA extractive decontamination: implications for the effectiveness of further clean-up procedures. *Environ. Pollut.*, 113, 79-85.
- Bassi, R., Prasher, S.O., and Simpson, B.K. (2000). "Extraction of metals from a contaminated sandy soil using citric acid". *Environ. Prog.*, 19, 275-282.
- Blais, J.F., Dufresne, S., and Mercier, G. (1999). "État du développement technologique en matière d'enlèvement des métaux des effluents industriels". *Rev. Sci. Eau*, 12, 687-711 (in French).
- Bosecker, K. (2001). "Microbial leaching in environmental clean-up programmes". *Hydrometallurgy*, 59, 245-248.
- Brooks, C.S. (1991). *Metal recovery from industrial wastes*. Lewis Publishers, Chelsea, Mich.
- Cheremisinoff, P. (1990). *Hazardous waste containment and treatment*. Encyclopedia of Environment Control Technology. Vol. 4, Gulf Publishing Co., Houston, Tex.
- Chmielewski, A.P., Urbanski, T.S., and Migdal, W. (1997). "Separation technologies for metals recovery from industrial wastes". *Hydrometallurgy*, 45, 333-344.
- Couillard, D., and Mercier, G. (1992). "Précipitations sélectives des métaux solubilisés biologiquement de boues aérobies d'épuration". *Can. J. Chem. Eng.*, 70, 1021-1029.

- Do, J.S., and Chen, M.L. (1994). "Decolorization of dye-containing solution by electrocoagulation". *J. Appl. Electrochim.*, 24, 785-790.
- European Topic Centre Soil (ETCS). (1998). "Topic report – Contaminated sites". European Environment Agency, Copenhagen, Denmark.
- Hayes, P.C. (1985). *Process selection in extractive metallurgy*. Hayes Publishing Co., Brisbane, Australia.
- Hong, K.J., Tokunaga, S., and Kajiuchi, T. (2002). "Evaluation of remediation process with plant-derived biosurfactant for recovery of heavy metals from contaminated soils". *Chemosphere*, 49, 379-387.
- Juang, R.S., and Wang, S.W. (2000a). "Electrolytic recovery of binary metals and EDTA from strong complexed solutions". *Water Res.*, 34, 3179-3185.
- Juang, R.S., and Wang, S.W. (2000b). "Metal recovery and EDTA recycling from simulated washing effluents of metal-contaminated soils". *Water Res.*, 34, 3795-3803.
- Lide, D.R. (2002). "Handbook of chemistry and physics on CD-ROM". Chapman & Hall/CRC Press, Boca Raton, Florida.
- Lin, H.K., Man, X.D., and Walsh, D.E. (2001). "Lead removal via soil washing and leaching". *J. Mineral Metals Material Soc.*, 53, 22-25.
- Masscheleyn, P.H., Tack, F.M., and Verloo, M.G. (1999). "A model for evaluating the feasibility of an extraction procedure for heavy metal removal from contaminated soils". *Water Air Soil Pollut.*, 113, 63-76.
- MEFQ (1999). "Politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés". Ministère de l'Environnement et de la Faune du Québec. Québec, Canada, 132 pages (in French).

- Mercier, G., Duchesne, J., and Blackburn, D. (2002a). "Removal of metals from contaminated soils by mineral processing techniques followed by chemical leaching". *Water Air Soil Pollut.*, 135, 105-130.
- Mercier, G., Duchesne, J., and Carles-Gibergues, A. (2002b). "A new in vitro test to simulate gastric absorption of copper, lead, tin and zinc from polluted soils". *Environ. Technol.*, 23, 121-133.
- Meunier, N., Blais, J.F., Lounès, M., Tyagi, R.D., and Sasseville, J.L. (2002). "Different options for metal recovery after sludge decontamination at the Montreal urban community wastewater treatment plant". *Water Sci. Technol.*, 46(10), 33-41.
- Moore, J.N., and Luoma, S.N. (1990). "Hazardous wastes from large-scale metal extraction". *Environ. Sci. Technol.*, 24, 1278-1285.
- Mulligan, C.N., Yong, R.N., Gibbs, B.F., James, S., and Bennett, H.P.J. (1999). Metal removal from contaminated soil and sediments by the biosurfactant surfactin. *Environ. Sci. Technol.*, 33, 3812-3820.
- NATO/CCMS (1998). "NATO/CCMS pilot study. Evaluation of demonstrated and emerging technologies for the treatment and clean up of contaminated land and groundwater : phase II, final report". Report number 219, North Atlantic Treaty Organization, EPA/542/R/98/001a, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C.
- Neale, C.N., Bricka, R.M., and Chao, A.C. (1997). "Evaluating acids and chelating agents for removing heavy metals from contaminated soils". *Environ. Prog.*, 16, 274-280.
- Nedwed, T., and Clifford, D.A. (2000). "Feasibility of extracting lead from lead battery recycling site soil using high-concentration chloride solutions". *Environ. Prog.*, 19, 197-206.
- Papassiopi, N., Tambouris, S., and Kontopoulos, A. (1999). "Removal of heavy metals from calcareous contaminated soils by EDTA leaching". *Water Air Soil Pollut.*, 109, 1-15.
- Patterson, J.W. (1989). "Industrial wastes reduction". *Environ. Sci. Technol.*, 23, 1032-1038.

- Peters, R.W. (1999). "Chelant extraction of heavy metals from contaminated soils". *J. Hazardous Materials*, 66, 151-210.
- Reddy, K.R., and Chinthamreddy, S. (2000). "Comparison of extractants for removing heavy metals from contaminated clayey soils". *Soil Sediment Contamination*, 9, 449-462.
- U.S. Environmental Protection Agency (USEPA). (1992). "Considerations in groundwater remediation at superfund sites and RCRA facilities – update. Directive 9283.1-06". Office of Solid Waste and Emergency Response, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C.
- U.S. Environmental Protection Agency (USEPA). (1994). "Guidance manual for the integrated exposure uptake biokinetic model for lead in children. Report and Software, Lead 0.99d". EPA540-R-93-081, Office of Emergency and Remedial Response, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C.
- U.S. Environmental Protection Agency (USEPA). (1997). "Clean up the nation's waste sites : markets and technology trends". EPA/542/R/96/005, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C.
- Xintaras, C. (1992). "Analysis paper : Impact of lead contaminated soil on public health". U.S. Department of Health and Human Services, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, Georgia.
- Zagury, G.J., Narasiah, K.S., and Tyagi, R.D. (2001). Bioleaching of metal-contaminated soil in semi-continuous reactor. *J. Environ. Eng. Div. ASCE*, 127, 812-817.

2.9 Appendix II. Notation

The following symbols are used in this paper.

Fe-BE	=	iron-bipolar electrode system;
Fe-ME	=	iron-monopolar electrode system;
Gr/SS-ME	=	graphite/stainless steel-monopolar electrode system;
M_{Cl_a}	=	mass of chloride added (g/tst);
M_{Pbi}	=	mass of lead in the non-decontaminated soil (g/tst);
M_{Pbf}	=	mass of lead in the decontaminated soil (g/tst);
M_{Pbr}	=	mass of lead recovered on the electrodes (g/tst);
ORP	=	oxydoreduction potential (mV);
ORP_f	=	final ORP of the solution (mV);
ORP_i	=	initial ORP of the solution (mV);
Pb_f	=	final lead concentration in the solution (mg/L);
Pb_i	=	initial lead concentration in the solution (mg/L);
pH_f	=	final pH of the solution;
pH_i	=	initial pH of the solution;
S/L	=	solid/liquid separation;
tst	=	metric ton of soil treated;
V_{AE}	=	volume of sulphuric acid added for the pH adjustment before electrolysis (L);

V_{AL}	=	volume of sulphuric acid added to the leaching reactor (L);
V_D	=	volume of water in the washed soil after S/L separation (interstitial water) (L);
V_E	=	volume of the solution before electrolysis (L);
V_F	=	volume of exceeding water or final effluent (L);
V_I	=	volume of water in contaminated soil (initial interstitial water) (L);
V_L	=	volume of the soil leachate (L);
V_{PL}	=	volume of process water used for leaching process (L);
V_{PW}	=	volume of process water used for soil washing (L);
V_R	=	volume of the recycling solution (L);
V_S	=	volume of water in the sludge disposed or recycled (L);
V_{SL}	=	volume of water in the treated soil (L);
V_{SW}	=	volume of water in the washed soil before S/L separation (L);
V_T	=	total volume of water in the leaching reactor (L);
V_W	=	volume of washing water (L)

Table 5 Composition of the untreated and treated PAL soil and criteria C established by the Environment Ministry of Québec

Parameters	PAL soil (mg/kg)	Criteria C (mg/kg)	Decontaminated PAL soil (mg/kg)		
			Average	Min	Max
Al	107000 ± 2000	-	106900 ± 100	106800	107000
As	56.8 ± 1.4	40	56.4 ± 0.5	56.0	56.8
Ba	1990 ± 40	2000	1989 ± 1	1988	1990
Ca	57000 ± 1300	-	54300 ± 1300	51800	56500
Cd	4.69 ± 0.21	20	3.11 ± 1.18	1.65	4.69
Cr	231 ± 23	800	231 ± 1	230	231
Cu	400 ± 13	500	298 ± 31	270	365
K	14600 ± 300	-	15000 ± 200	14500	15300
Mg	7380 ± 370	-	6850 ± 230	6660	7370
Mn	1040 ± 50	2200	542 ± 188	366	973
Ni	127 ± 4	500	118 ± 9	96	126
P	2250 ± 40	-	2251 ± 2	2250	2256
Pb	2730 ± 150	1000	974 ± 170	660	1220
Se	51.5 ± 3.7	10	51.0 ± 1.2	49.2	52.6
Zn	2200 ± 40	1500	1450 ± 250	1240	1950

Table 6 **Experimental conditions used to optimize lead extraction from contaminated soil**

Parameters studied	Erlenmeyer shaken flask runs
NaCl concentration	Eight separate Erlenmeyer flasks contained 0, 1, 2, 3, 4, 5, 5.5 and 6 mol/L of NaCl. A Constant pH of 4.0 and soil pulp density of 13% (w/w) were maintained in each flask. HCl (12 mol/L) was used for acidification.
pH	Five separate Erlenmeyer flasks were maintained at pH values of 2.0, 2.5, 3.0, 3.5 and 4.0 . Soil pulp density of 13% (w/w) and NaCl concentration of 5.5 mol/L were maintained constant in each flask. HCl (12 mol/L) was used for acidification.
Type of acid	Two Erlenmeyer flasks containing 13% (w/w) of soil pulp density and 5.5 mol/L of NaCl were acidified at pH value of 3.0 and 2.0 by addition of either HCl (12 mol/L) or H₂SO₄ (18 mol/L).
Soil pulp density	Tests were conducted at soil pulp densities of 5, 7, 9, 11, 13, 17, 20, 25 and 30% (w/w) , in nine separate Erlenmeyer flasks each, containing 5.5 mol/L of NaCl at pH value of 3.0 using H₂SO₄ (18 mol/L).

Table 7 Electrochemical treatment for lead removal from soil-leachate

Intensity (A)	Parameters			
	Final pH	Lead removal (%)	Energy consumption (kWh/tst)	Sludge production (kg/tst)
<i>Iron-bipolar electrode system (Fe-BE)</i>				
1.5	6.84	99.8	11.3	30.9
2.0	7.07	99.2	17.5	56.7
2.5	7.16	99.8	20.3	60.1
3.0	6.48	99.9	30.7	65.5
<i>Graphite/stainless steel-monopolar electrode system (Gr/SS-ME)</i>				
0.5	2.32	82.1	3.7	0.0
1.0	2.07	81.7	8.8	0.0
2.0	2.17	86.0	21.1	0.0
3.0	2.29	74.7	32.1	10.1
<i>Iron-monopolar electrode system (Fe-ME)</i>				
1.0	3.85	98.5	2.5	0.39
2.0	4.53	97.4	4.9	0.64
3.0	5.09	99.8	7.6	1.67
4.0	7.02	99.9	16.1	61.6

**Table 8 Water, lead and chloride mass balance for one metric ton of treated-soil (tst)
of the combined saline leaching treatment and electrolytic recovery process**

Parameters	Volume (L)	Lead (g)	Chloride (kg)
V _I	540 ± 8	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00
V _{PW}	1000 ± 0	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00
V _D	695 ± 38	91.3 ± 27.6	50.6 ± 5.6
V _F	808 ± 73	34.6 ± 27.8	131 ± 19
V _R	2464 ± 7	103 ± 79	401 ± 45
V _L	2222 ± 0	1524 ± 87	362 ± 21
V _W	1148 ± 37	152 ± 51	163 ± 49
V _{AL}	68.7 ± 0.0	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00
V _{AE}	0.67 ± 0.52	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00
V _E	3370 ± 37	1723 ± 103	461 ± 45
V _{SW}	1846 ± 0	244 ± 78	134 ± 12
V _T	3069 ± 0	2105 ± 120	500 ± 28
V _{SL}	846 ± 0	581 ± 33	138 ± 8
M _{Cl_a}	-	-	147 ± 1
M _{Pbi}	-	2730 ± 150	-
M _{Pbf}	-	1018 ± 134	-
M _{Pbr}	-	1586 ± 125	-
Total (Intrants)	4073 ± 10	2832 ± 79	548 ± 45
Total (Extrants)	3966 ± 68	2802 ± 54	600 ± 46
Ratio (E/I)	0.974 ± 0.016	0.990 ± 0.042	1.096 ± 0.049

Table 9 Typical composition of soil leachate produced by the optimised saline leaching treatment and the corresponding element speciation predicted by MINEQL+

Components	Concentration (mmol/L)	Major complexes, components or solids (%)
Al^{3+}	1.69	AlSO_4^+ (91.7), Al^{3+} (6.4), $\text{Al}(\text{SO}_4)_2^-$ (1.8)
AsO_3^{3-}	0.00539	H_3AsO_3 (99.9), H_4AsO_3^+ (0.1), H_2AsO_3^- (0.0)
Ba^{2+}	0.00855	Barite (99.3), Ba^{2+} (0.1), BaOH^+ (0.1)
Ca^{2+}	30.2	Ca^{2+} (44.4), Gypse (37.1), $\text{CaSO}_{4(\text{aq})}$ (18.5)
Cd^{2+}	0.00596	CdCl_3^- (74.7), $\text{CdCl}_{2(\text{aq})}$ (24.0), CdCl^+ (0.1)
Cl^-	4960	Cl^- (99.2), FeCl^+ (0.1), PbCl_4^{2-} (0.1)
$\text{Cr}(\text{OH})_2^+$	0.00407	CrCl^{2+} (42.8), CrSO_4^+ (28.5), CrCl_2^+ (19.9)
Cu^{2+}	0.526	$\text{CuCl}_{2(\text{aq})}$ (57.4), CuCl^+ (33.7), Cu^{2+} (4.3)
Fe^{2+}	10.5	FeCl^+ (68.1), Fe^{2+} (21.9), $\text{FeSO}_{4(\text{aq})}$ (9.9)
K^+	3.44	K^+ (98.8), KSO_4^- (0.2), KHPO_4^- (0.1)
Mg^{2+}	8.96	Mg^{2+} (75.0), $\text{MgSO}_{4(\text{aq})}$ (24.9), $\text{MgH}_2\text{PO}_4^+$ (0.1)
Mn^{2+}	3.27	MnCl_3^- (53.5), $\text{MnCl}_{2(\text{aq})}$ (39.4), MnCl^+ (5.7)
Na^+	3950	Na^+ (99.0), NaSO_4^- (0.9), NaHPO_4^- (0.1)
Ni^{2+}	0.0289	NiCl^+ (88.2), Ni^{2+} (7.0), $\text{NiSO}_{4(\text{aq})}$ (2.6)
PO_4^{3-}	0.0203	$\text{FeH}_2\text{PO}_4^+$ (39.5), H_2PO_4^- (34.2), $\text{MgH}_2\text{PO}_4^+$ (11.0)
Pb^{2+}	2.91	PbCl_4^{2-} (59.5), PbCl_3^- (26.4), $\text{PbCl}_{2(\text{aq})}$ (13.5)
SO_4^{2-}	62.2	NaSO_4^- (61.7), Gypse (18.0), $\text{CaSO}_{4(\text{aq})}$ (9.0)
SeO_4^{2-}	0.00915	SeO_4^{2-} (94.4), HSeO_4^- (4.7), $\text{MnSeO}_{4(\text{aq})}$ (0.8)
Zn^{2+}	3.71	ZnCl_4^{2-} (65.5), ZnCl_3^- (26.7), $\text{ZnCl}_{2(\text{aq})}$ (6.8)

Table 10 Chemical and energy consumption and operating costs during the SSLELR process

Parameters	Units	Values
Sulphuric acid consumption	kg/tst	122
Sodium chloride consumption *	kg/tst	57.0
Process water consumption	m ³ /tst	1.00
Energy consumption **	kWh/tst	7.6
Sulphuric acid cost	\$US/tst	10.50
Sodium chloride cost	\$US/tst	3.42
Process water cost	\$US/tst	0.50
Energy cost	\$US/tst	0.46
Total	\$US/tst	14.88

* Chloride recycling yield was equal to 94.1%.

** Energy required for electrochemical lead recovery.

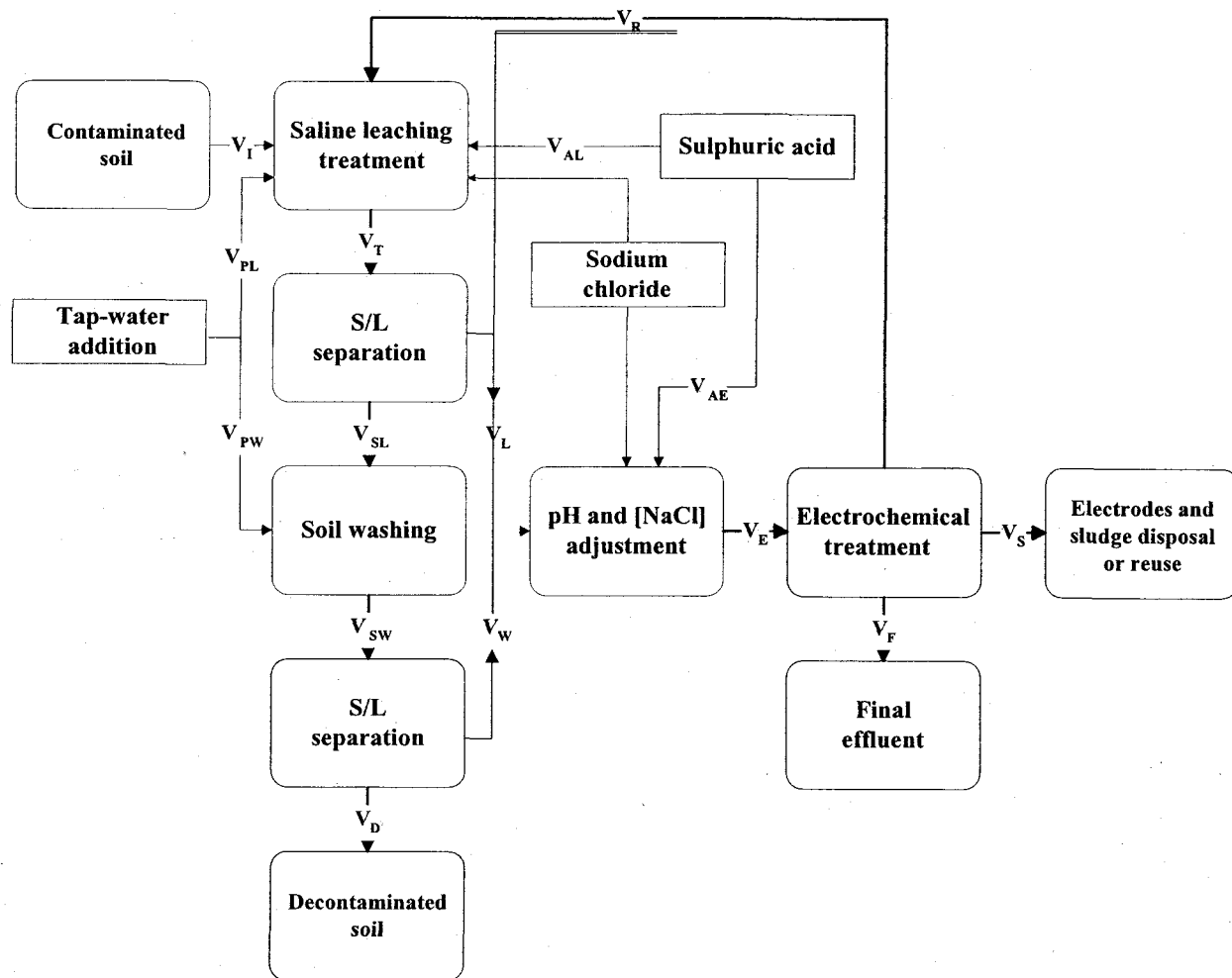


Figure 3 Simplified flow sheet of the SSLELR process tested at the laboratory scale

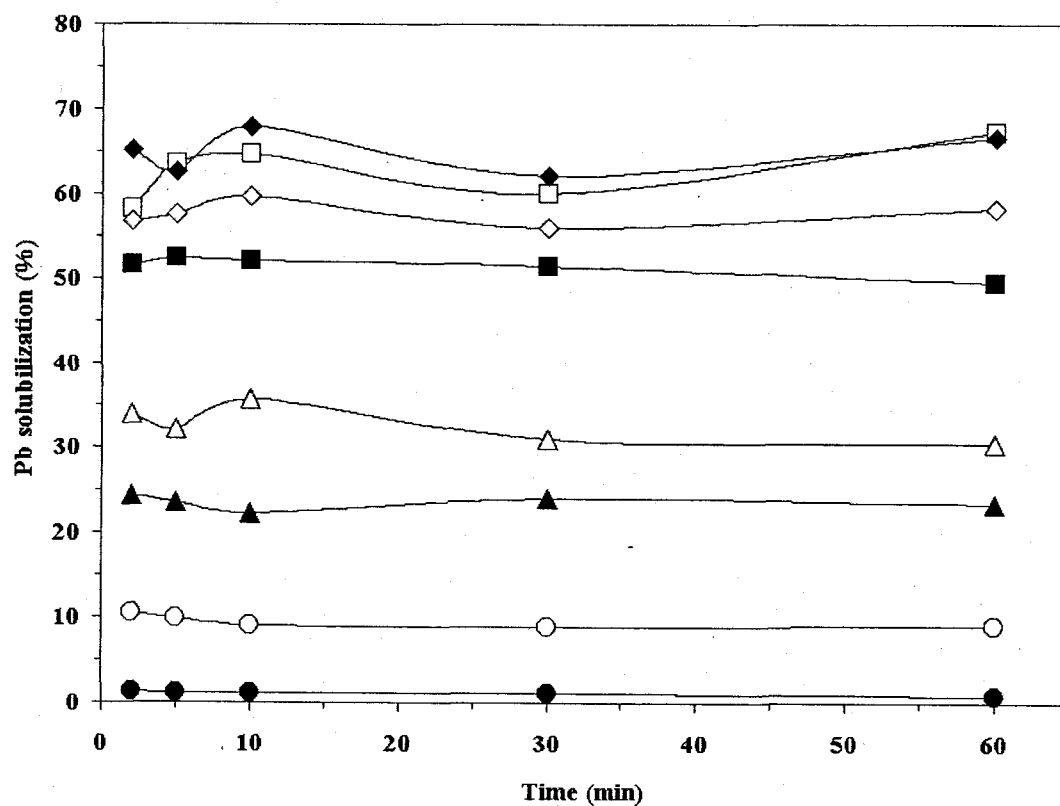


Figure 4 Effect of NaCl concentration on lead solubilisation from PAL soil. Soil pulp density = 13% (w/w), pH = 4.0, [HCl] = 0.33 – 0.37 mol/L. Symbols: (● = 0 mol/L; ○ = 1 mol/L; ▲ = 2 mol/L; △ = 3 mol/L; ■ = 4 mol/L; □ = 5 mol/L; ◆ = 5.5 mol/L; ◇ = 6 mol/L)

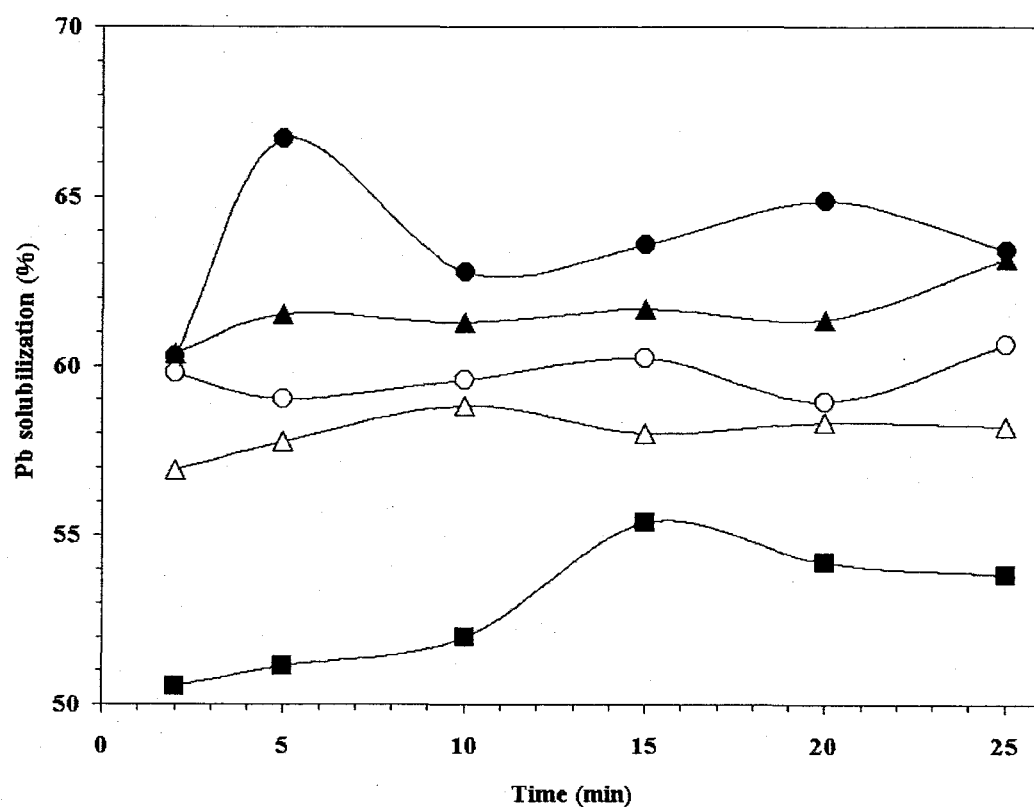


Figure 5 Effect of pH on lead solubilisation from PAL soil. Soil pulp density = 13% (w/w), [NaCl] = 5.5 mol/L, [HCl] = 0.37 – 0.45 mol/L. Symbols: (● = pH 2.0; ○ = pH 2.5; ▲ = pH 3.0; △ = pH 3.5; ■ = pH 4.0)

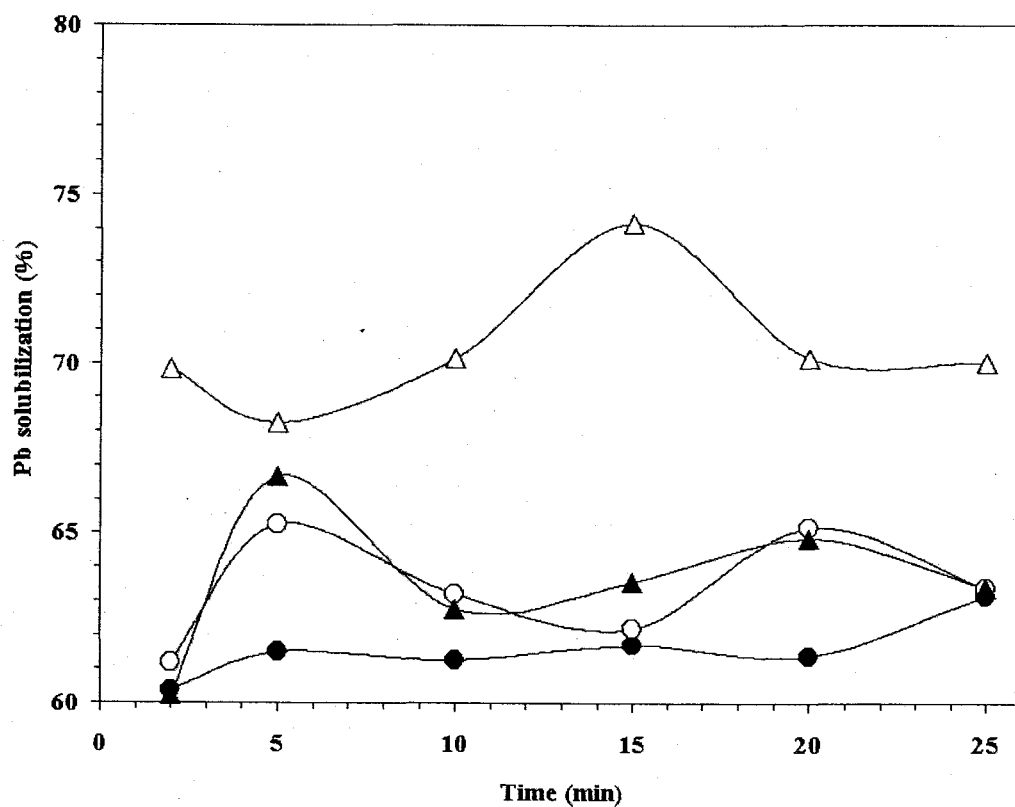


Figure 6 Effect of type of acid on lead solubilisation from PAL soil. Soil pulp density = 13% (w/w), [NaCl] = 5.5 mol/L. Symbols: (● = HCl, pH 3.0; ○ = H₂SO₄, pH 3.0; ▲ = HCl, pH 2.0; △ = H₂SO₄, pH 2.0)

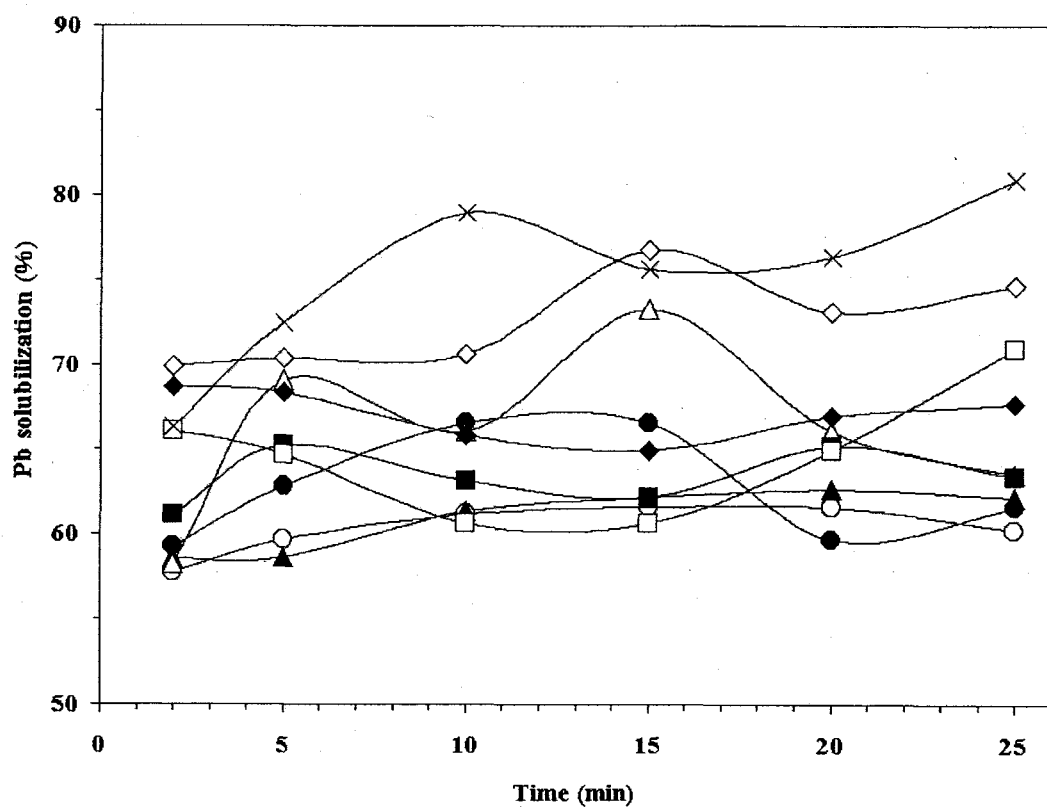


Figure 7 Effect of soil pulp density on lead solubilisation from PAL soil. $[\text{NaCl}] = 5.5 \text{ mol/L}$, $\text{pH}_i = 3.0$, $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.06 - 0.53 \text{ mol/L}$. Symbols: (● = 5%(w/w); ○ = 7%(w/w); ▲ = 9%(w/w); △ = 11%(w/w); ■ = 13%(w/w); □ = 17%(w/w); ◆ = 20%(w/w); ◇ = 25%(w/w); X = 30%(w/w))

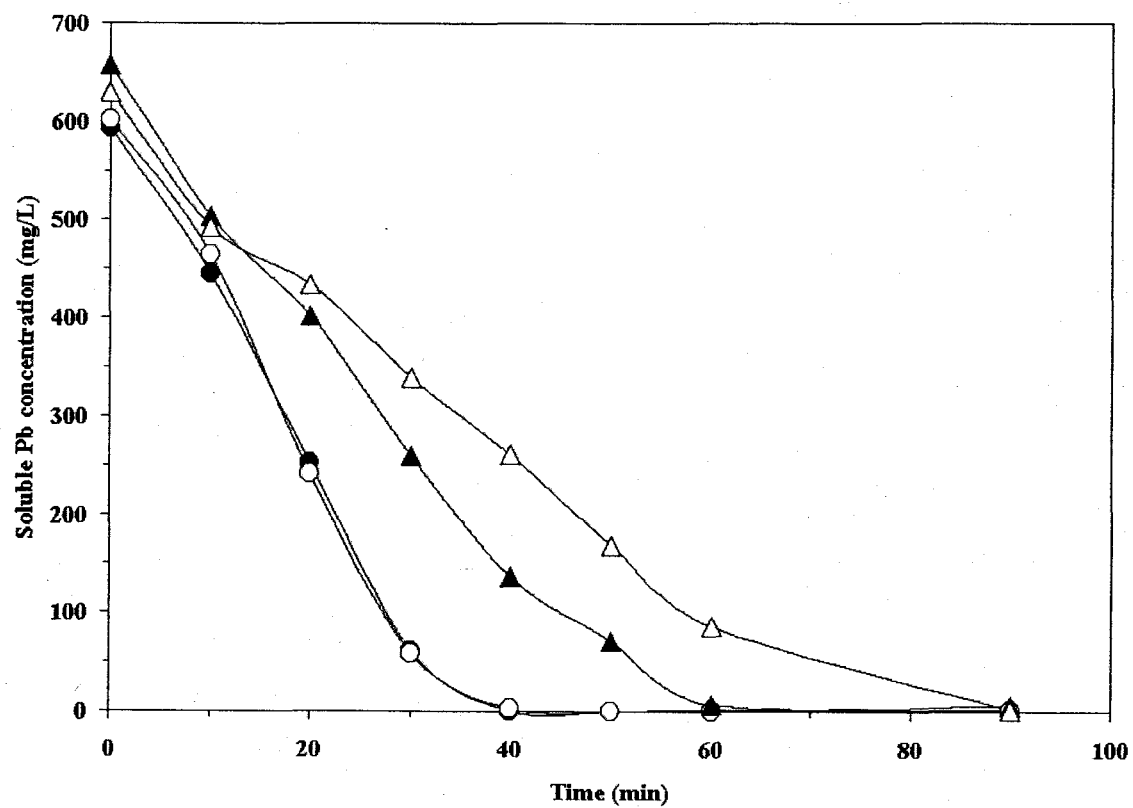


Figure 8 Effect of current intensity on lead removal from PAL soil leachate using iron-bipolar electrode system (Fe-BE). Symbols: (● = 3.0A; ○ = 2.5A; ▲ = 2.0A; △ = 1.5A)

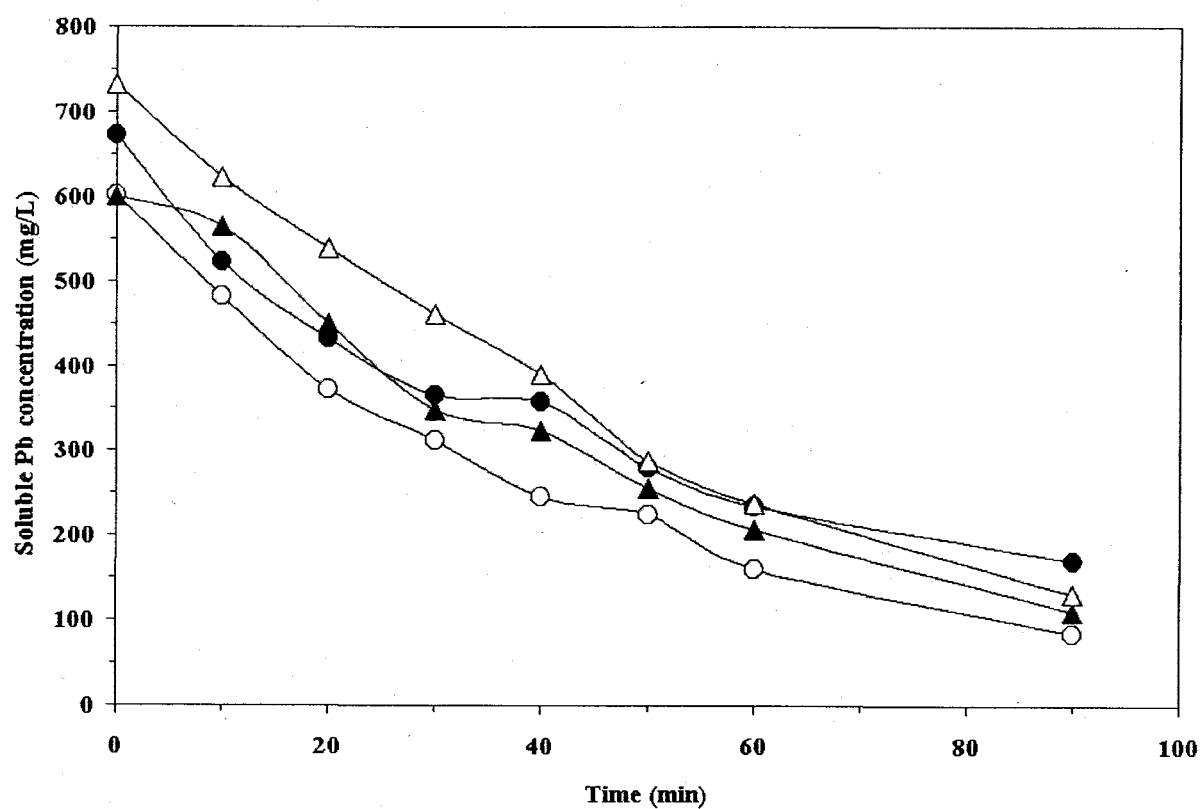


Figure 9 Effect of current intensity on lead removal from PAL soil leachate using graphite/Stainless steel-monopolar electrode system (Gr/SS-ME) (stainless steel cathodes and graphite anodes). Symbols: (● = 3.0A; ○ = 2.0A; ▲ = 1.0A; △ = 0.5A)

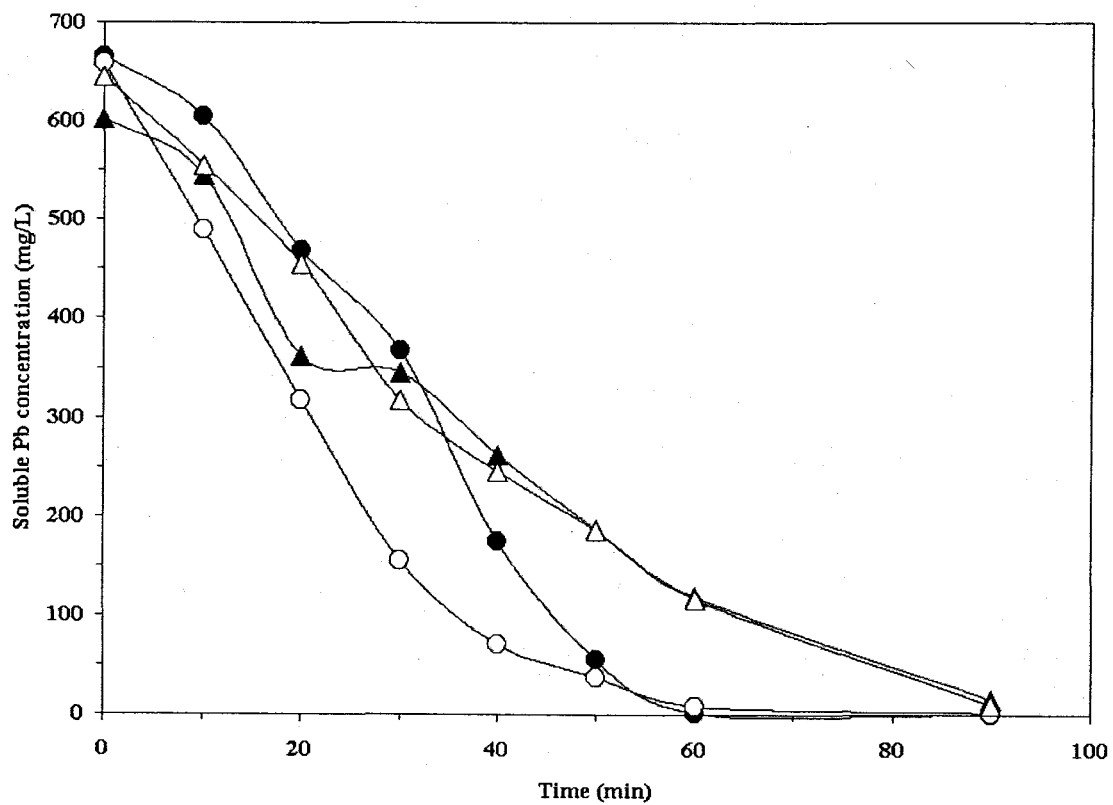


Figure 10 Effect of current intensity on lead removal from PAL soil leachate using iron-monopolar electrode system (Fe-ME). Symbols: (● = 4.0A; ○ = 3.0A; ▲ = 2.0A; △ = 1.0A)

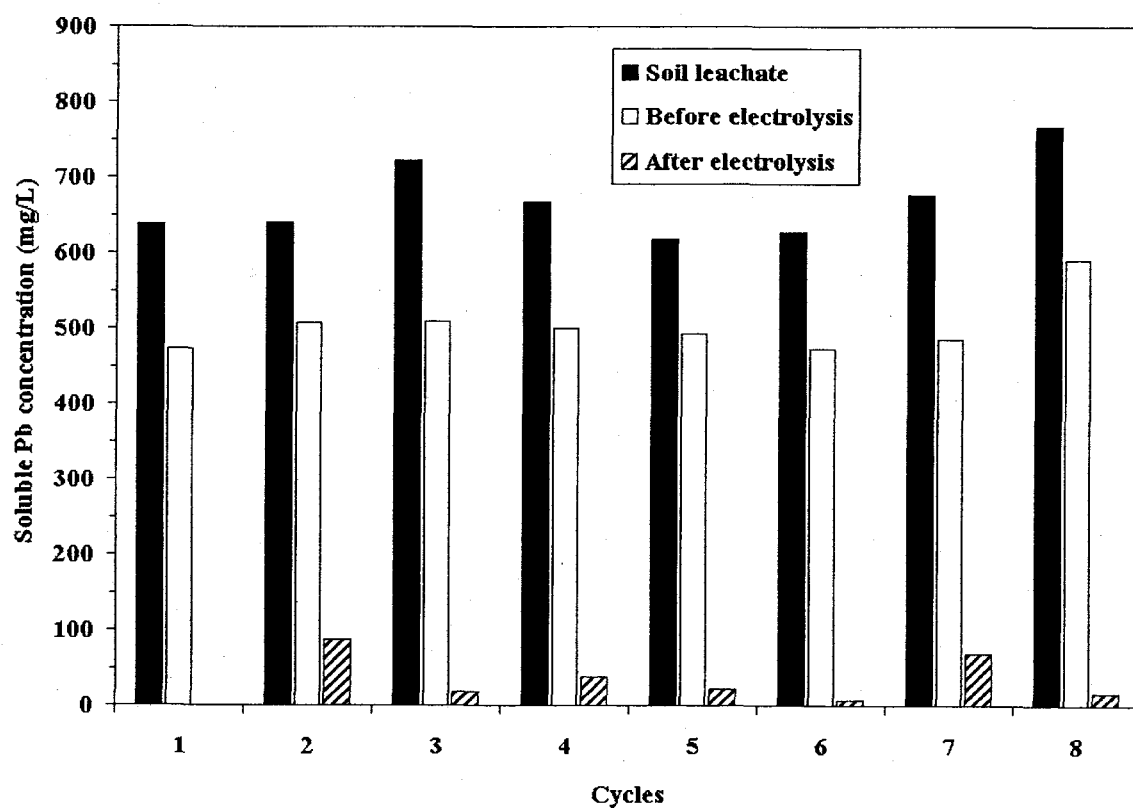


Figure 11 Soluble lead concentrations in soil leachate and in solutions before and after electrochemical treatment during the SSLELR process. Leaching conditions: [soil] = 25% (w/w), [NaCl] = 5.5 mol/L, pH = 3.0, t = 25 min; Electrochemical treatment conditions: iron- monopolar electrode system (Fe-ME), Intensity = 3.0A, t = 90 min

CHAPITRE III

3 DISCUSSION GÉNÉRALE

3.1 Lixiviation chimique en milieu salin

Dans le but de déterminer les valeurs optimales que doivent prendre les paramètres de la lixiviation, une série d'expériences a été entreprise en partant au départ des conditions décrites dans la littérature (Nedwed and Clifford, 2000) (HCl (pH 4.0), $[\text{NaCl}] = 4.3 \text{ mol/L}$, concentration en sol = 13% (p/p), agitation = 300 rpm). Les concentrations de plomb en solution et les rendements correspondants de solubilisation de ce métal ont été suivis en fonction du temps lors de l'optimisation des principaux paramètres de lixiviation.

3.1.1 Effet de la concentration en chlorure de sodium

Le premier paramètre optimisé est la concentration de NaCl ajoutée à la solution de sol. La Figure 4 montre qu'un apport de 5.0 ou 5.5 mol/L de NaCl permet l'obtention d'un rendement maximal de solubilisation du plomb, soit environ 67%. Les rendements de solubilisation mesurés lors de l'ajout d'une concentration de 6.0 mol/L de NaCl sont légèrement inférieurs (58%) à ceux mesurés avec 5.0 et 5.5 mol/L. La solubilité maximale du NaCl dans l'eau pure à 25°C étant de 6.16 mol/L (Lide, 2002), il se peut que la saturation du NaCl ait été atteinte dans les lixiviats de sol contenant, par ailleurs, des concentrations non-négligeables d'autres ions en solution. Cette saturation aurait pu conduire à une co-précipitation du plomb avec le NaCl précipité et donc entraînée une baisse du rendement de solubilisation de ce métal. À partir de ces résultats, une concentration de 5.5 mol/L de NaCl a été retenue pour l'optimisation des autres paramètres.

3.1.2 Effet du pH et le choix d'acide

La Figure 5 présente la solubilisation du plomb pour différentes valeurs de pH comprises entre 2.0 et 4.0. De manière générale, une légère baisse de la solubilisation du plomb est notée avec la hausse du pH. La chute n'est cependant significative que pour l'essai à pH 4.0.

Afin de réduire les coûts de l'étape de lixiviation, une comparaison de l'efficacité de l'acide chlorhydrique par rapport à celle de l'acide sulfurique a été réalisée. Les courbes de la Figure 6 montrent que ce dernier, en plus d'être moins cher, donne relativement de meilleures performances que le premier. L'acide sulfurique a donc été retenu pour les essais subséquents. De plus, le pH sélectionné est de 3.0 de manière à réduire les coûts en acide, mais également pour éviter une solubilisation excessive des composés organiques et inorganiques présents dans le sol qui se retrouveraient alors dans les lixiviats de décontamination.

3.1.3 Effet de la concentration en sol

La Figure 7 montre les rendements de solubilisation obtenus pour des concentrations en solides (sol) variant de 50 à 430 g/L, soit l'équivalent de densités de pulpe se situant entre 4.7 et 30% (p/p). Les meilleurs rendements de solubilisation du plomb (75% et 81% après 25 min) ont été observés dans le cas des concentrations les plus élevées, soit respectivement 330 et 430 g/L. Cependant, puisque l'homogénéisation et le mélange de la pulpe de sol sont très difficiles à 430 g/L, il a été décidé de sélectionner une concentration de solides de 330 g/L (25% p/p).

De plus, les Figures 4 à 7 révèlent que la solubilisation du plomb est très rapide puisque les rendements maximaux sont atteints en moins de 30 min et souvent après 10 min. Pour la suite des travaux, un temps de réaction de 25 min a été choisi.

Les conditions optimales retenues finalement à la suite de l'analyse des résultats obtenus au cours de l'optimisation de l'étape de lixiviation sont donc : ajout de H_2SO_4 jusqu'à pH 3, concentration de sel $[NaCl] = 5.5$ M, concentration en sol = 330 g/L, temps de réaction = 25 min. Ces conditions opératoires ont été adoptées pour l'étude de récupération électrolytique du plomb.

3.1.4 Simulation MINEQL+

Une fois les paramètres de lixiviation optimisés, des simulations informatiques sur logiciel MINEQL+ ont été effectuées à partir des résultats des analyses chimiques des divers éléments retrouvés dans le lixiviat de sol. Les conditions de simulation sont présentées au Tableau 9, ainsi que les composés, complexes ou précipités majeurs prédits et exprimés, entre parenthèse, en terme de pourcentage de la concentration totale pour chaque élément. Ainsi, la plupart des métaux divalents (Cd^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} et Zn^{2+}) formeraient majoritairement des

complexes solubles avec les ions chlorures. Les complexes majeurs de chlorures de plomb formés seraient dans l'ordre décroissant PbCl_4^{2-} , PbCl_3^- et $\text{PbCl}_2(\text{aq})$.

Des simulations des équilibres chimiques qui s'établissent à différents pH (de 2 à 9 par pas de 0.5) dans les conditions de la composition des lixiviats de sol ont également été réalisées à l'aide du logiciel MINEQL+. Ces simulations ont confirmé que pour des solutions de concentration en Pb^{2+} proches du lixiviat étudié (2.91 mmol/L) les hydroxydes de plomb précipitent à température ambiante, pour des pH entre 7 et 8 sous forme de Laurionite (PbClOH), et entre pH 8 et 9 sous forme de $\text{Pb}(\text{OH})_2$. Étant donné que les lixiviats en question sont presque saturés en chlorures, les complexes de chlorures de plomb PbCl_2 ; PbCl_3^- ; et PbCl_4^{2-} , dissouts en solution sont très présents dans le lixiviat jusqu'à pH 7, puis commencent à diminuer au profit des hydroxydes de plomb, pour des pH entre 7 et 8, et disparaissent complètement pour des pH au delà de 8. Les résultats de ces simulations sont appuyés par les diagrammes $\text{Log}(M^{n+})$ vs (pH) de formation des hydroxydes métalliques décrits par Hayes (1985).

3.2 Récupération du plomb par voie électrolytique

Dans le but d'éliminer le plomb solubilisé du lixiviat et d'étudier la possibilité de recycler les saumures obtenues dans de nouveaux cycles de traitement de sol, un travail d'optimisation pour la récupération électrolytique du plomb a été entrepris. Trois types de cellules électrolytiques ont été testés : cellules à électrodes solubles (système bipolaire), cellules à électrodes insolubles (monopolaire) et cellules à électrodes solubles et insolubles ou système mixte (électrocoagulation et électrodéposition).

3.2.1 Cellule électrolytique à électrodes solubles

La déposition du plomb à l'aide d'électrodes solubles de fer, dont seulement les deux positionnées aux extrémités étaient connectées à la source d'alimentation électrique, a été suivie en fonction du temps pour différentes intensités de courant électrique (Figure 8). Les courbes relatives aux intensités 2.5 et 3.0 A montrent qu'après 40 min d'électrolyse, le lixiviat traité devient exempt de plomb. Les valeurs initiales et finales de pH lors de l'électrolyse sont présentées au Tableau 7. Une très importante augmentation de pH (≥ 6.5) combinée à une baisse considérable du POR (< -300 mV) a été observée lors des essais. Ces effets ont été très rapides

dans le cas de l'utilisation d'une intensité de 3 A, soit en 10 min, alors que pour les autres conditions testées les changements se sont effectués plus progressivement au cours des essais. Ce procédé est très efficace pour l'enlèvement du plomb avec des rendements obtenus supérieurs à 99%. Toutefois, une production importante de boues a été notée (31 à 66 kg/tst), ce qui entraînerait des coûts de disposition élevés. Cette production de boues est due au fait que les pH supérieurs à 5, correspondant aux pH de solubilisation des anodes en fer doux ($\text{Fe} \Rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$) et à la précipitation des hydroxydes de fer ($\text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+$), sont atteints pour toutes les intensités au delà de 20 min d'électrolyse.

3.2.2 Cellule électrolytique à électrodes solubles et insolubles

Dans ce procédé, le lixiviat a été traité dans une cellule d'électrolyse à électrodes de fer, lesquelles étaient branchées alternativement aux pôles (+) et (-) du générateur. Les deux plus fortes intensités (3.0 et 4.0 A) ont conduit au bout d'une heure à des solutions exemptes de plomb (Figure 10). Les rendements finaux après 90 min sont excellents dans tous les cas avec des valeurs se situant entre 97.4 et 99.9% (Tableau 7). Quant au pH, il a augmenté en 20 min pour $I = 4.0$ A, de 3.0 à 6.8 puis s'est stabilisé, alors que pour les trois autres intensités, il est demeuré pour toute l'expérience à des valeurs inférieures ou égales à environ 5. Le POR a suivi la même allure, mais en diminuant pour $I = 4.0$ A de +295 à -400 mV en 20 min, puis il a régressé graduellement jusqu'à -660 mV. Pour les trois autres intensités, il a diminué progressivement en 90 min jusqu'à des valeurs de -206 à -225 mV. Pour ce qui est de la production des boues, il a été constaté que pour $I = 4.0$ A, l'électrolyse est accompagnée, comme prévue puisque le pH est supérieur à 5, de la production de 61.6 kg de boue par tonne de sol traité. Pour les autres intensités, où le pH est demeuré inférieur ou égal à cinq, la formation de boues est négligeable (≤ 1.7 kg/tst).

3.2.3 Cellule électrolytiques à électrodes insolubles

Le lixiviat a également été traité dans une cellule d'électrolyse à anodes en graphite et cathodes en acier inoxydable. Les résultats obtenus sont présentés à la Figure 9. Les meilleures performances obtenues avec une intensité de 2 A correspondent à une diminution de 86% du plomb après 90 min de réaction. Le suivi du pH et du POR de la solution au cours du temps a

montré que le pH a baissé en 10 min de 3.0 à la zone 1.9 à 2.5 pour les trois plus grandes intensités employées, alors que pour l'intensité de 0.5 A cette zone a été atteinte au bout de 40 min. Par la suite, le pH s'est stabilisé dans tous les cas à des valeurs comprises entre 2.1 et 2.3 (Tableau 7). Quant au POR, il s'est stabilisé pour $I = 0.5$ A à 436 mV, alors qu'il a été haussé entre 1036 et 1105 mV dans les autres cas. Aucune production de boue n'a évidemment été observée au cours de ce procédé, étant donné que les électrodes sont insolubles et que le pH est demeuré très bas.

Au vue de tous les résultats obtenus lors de l'étude de l'étape d'électrodéposition, il a été décidé que le procédé à électrodes solubles doit être éliminé vue l'importante production de boues dans toutes les conditions étudiées. Le procédé à électrodes insolubles n'a pas permis, pour tous les cas explorés, d'éliminer la totalité du plomb contenu dans les lixiviats traités, il n'a donc pas été retenu. Les meilleures performances ont été obtenues lors de l'emploi du procédé mixte en effectuant une électrodéposition à une intensité de 3 A pendant 90 min (Tableau 7). En effet, cette condition a permis d'atteindre un enlèvement de 99.8% du plomb, avec une très faible production de boues (1.67 kg/tst) et avec une faible consommation énergétique, soit de seulement 7.6 kWh/tst.

3.3 Couplage en boucle entre le procédé de lixiviation et le procédé électrolytique

L'étape suivante de cette étude a concerné l'examen de la performance d'un système global qui intégrerait à la fois l'étape de solubilisation des métaux par lixiviation, leur récupération électrolytique, tout en travaillant en boucle avec recyclage des effluents saturés en chlorures de l'étape d'électrolyse. Il s'agirait dans ce cas de les réinjecter dans le réacteur de lixiviation, pour servir à traiter d'autres intrants en sol contaminé, dans un nouveau cycle de ce système global de décontamination. La Figure 3 représente un schéma synoptique de l'ensemble de ce procédé avec les différents paramètres volumiques qui sont susceptibles d'intervenir lors de l'établissement des bilans matières relatifs à l'eau, le chlorure de sodium, le plomb, ainsi que les autres métaux.

Un total de huit cycles a été effectué, chacun avec le traitement de 495 g (sol sec) de nouveau sol contaminé. Afin de réaliser les bilans matières des éléments les plus significatifs intervenant dans

le procédé global étudié, les valeurs moyennes de tous les volumes et de toutes les concentrations relatifs aux six cycles intermédiaires traités sont exposés au Tableau 8. Les résultats ont été convertis en terme d'une tonne de sol sec de sol traité.

3.3.1 Bilan de l'eau

Le traitement d'une tonne de sol contaminé nécessite en moyenne par cycle l'ajout de 2464 L d'eaux saumâtres recyclées provenant du cycle précédant celui considéré ; 540 L d'eaux interstitielles contenues dans le sol contaminé qui est humide ; 1000 L d'eaux de lavage ; et 69.4 L de H_2SO_4 (18 mol/L). Les intrants volumiques s'élèvent donc à 4073 L. Après traitement, les extrants du procédé ont été évalués par cycle à 3966 L. Ces extrants inclus les effluents issus du traitement électrochimique qui sont recyclés pour traiter le nouveau sol contaminé du cycle suivant ; 695 L d'eaux restant dans le sol après l'opération de lavage ; 808 L d'eaux saumâtres sortant de l'électrolyseur qui sont stockées en vue d'une récupération ultérieure du chlorure de sodium dissout par évaporation. Le rendement global volumique en eaux par cycle qui est égal à $\text{Extrants/Intrants} = 97.4\%$.

3.3.2 Bilan massique du sel

Les intrants moyens en chlorure par cycle et par tonne de sol sec traité sont évalués à : 147 kg de chlorures ajoutés sous forme de NaCl solides ajoutés au sol lors de l'étape de lixiviation ; 401 kg de chlorures recyclés à partir des effluents issus du traitement électrolytique du cycle précédent celui qui est considéré. Les intrants sont donc égaux à 548 kg de chlorures. Quant aux extrants, ils sont représentés par les sels excédentaires qui sortent de l'électrolyseur et qui sont évalués à 131 kg de chlorures ; les sels retenus dans les eaux interstitielles demeurant dans le sol traité et qui sont égaux à 50.6 kg de chlorures, et enfin, les chlorures présents dans les effluents issus du traitement électrolytique qui seront recyclés pour traiter le sol contaminé du cycle suivant. L'ensemble des extrants est donc évalué à 600 kg de chlorures. Le rendement global en chlorures est donc égal à $\text{Extrants/Intrants} = 109.6\%$.

La consommation réelle du procédé en chlorures est de 34.6 kg/tst (ou 57.0 kg NaCl/tst), alors que la quantité réelle nécessaire pour l'opération du procédé est de 586 kg/tst. La différence entre la quantité requise et la consommation réelle, soit 551 kg/tst est obtenue par recyclage de la

solution d'électrodéposition et réutilisation après séchage de la saumure excédentaire. Le rendement réel de recyclage des chlorures (ou du NaCl) peut donc être estimé à 94.1%.

3.3.3 Bilan massique du plomb

Les intrants en plomb dans un cycle de traitement d'une tonne de sol contaminé sont constitués de 2730 g de plomb, qui représentent la contamination dans le sol de départ à traiter, on leur ajoute 103 g de plomb qui sont contenus dans les effluents de l'opération d'électrodéposition qui sont recyclés pour traiter ce sol de départ. Le total des intrants est donc égal à 2832 g de plomb. Quant aux extrants, ils sont représentés par : 1018 g de plomb qui subsistent dans la tonne de sol traitée et qui n'ont pas été solubilisés ; 1586 g de plomb qui se sont déposés sur l'électrode au courant de l'électrolyse ; 91.3 g de plomb qui ont été solubilisés et qui sont présents dans le sol après son traitement et 34.6 g de plomb qui sont présents dans la solution de saumures excédentaire qui sort de l'électrolyseur. Ces extrants sont donc évalués à 2802 g de plomb. Le rendement du bilan massique du plomb au cours d'un cycle de traitement d'une tonne de sol contaminé est donc égal à $\text{Extrants/Intrants} = 99.0\%$.

D'autre part, en considérant la masse initiale de plomb dans le sol, soit de 2730 g et la masse résiduelle de plomb dans le sol traité (1018 g) et l'eau interstitielle (91.3 g), soit 1109 g de plomb au total, le rendement effectif d'enlèvement du plomb peut être estimé à 59.4%.

La Figure 11 montre l'évolution des concentrations de plomb en solution au cours des huit cycles de lixiviation et récupération électrolytique (utilisant la cellule à électrodes solubles et insolubles). Les histogrammes montrent que l'efficacité de solubilisation du plomb est maintenue relativement stable tout au long des cycles, ainsi que celle de l'étape récupération électrolytique (utilisant la cellule à électrodes solubles et insolubles) du plomb.

CHAPITRE IV

4 CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

Il a été démontré au cours de ce travail que la décontamination d'un sol pollué par du plomb pouvait être réalisée par la combinaison de deux procédés successifs, la lixiviation suivie de récupération électrolytique. Les paramètres qui gouvernent la solubilisation des métaux ont été optimisés lors de cette étude tant sur le plan technique qu'économique. Les conditions opératoires retenues pour l'étape de lixiviation sont : 1) l'utilisation d'une concentration de solides de 25% (p/p) ; 2) l'ajout d'une concentration de chlorure de sodium de 5.5 M ; 3) l'acidification du mélange de sol et d'eau à pH 3 avec de l'acide sulfurique ; et 4) un temps de réaction de 25 min. Dans ces conditions, une réduction de la teneur en plomb de l'ordre de 65% a été obtenue pour le sol étudié. L'optimisation de l'étape récupération électrolytique du plomb dissous dans le lixiviat a permis d'établir des conditions propices permettant l'élimination de la quasi totalité du plomb présent dans la solution traitée. Il s'agit d'utiliser une cellule d'électrolyse mixte (électrodes solubles et insolubles), et d'éliminer le plomb en imposant une intensité de 3 A pendant un temps d'exposition de 90 min. Le recyclage de la solution saturée en chlorures ainsi épurée, dans plusieurs autres cycles de traitements des sols, a montré que le lixiviat recyclé est aussi efficace pour la solubilisation des métaux présents dans le sol contaminé, du premier au dernier cycle de traitement. Une étude technico-économique, tenant compte des coûts énergétiques ainsi que des prix des produits chimiques, a montré que les coûts de traitement par ce procédé sont compétitifs par rapport aux autres techniques décrites dans la littérature, ou appliquées industriellement. La suite de ces travaux pourrait consister en l'étude de cette filière de traitement de sol à l'échelle du pilote pré-industriel. Finalement, il serait également pertinent d'évaluer la performance de ce procédé pour le traitement d'autres types de sol présentant des caractéristiques physiques et des niveaux de contaminants différents.

BIBLIOGRAPHIE

- Alloway B.J. et Ayers D.C. (1993) *Chemical principles of environmental pollution*. Blackie academic & professional, Londres, Royaume-Uni.
- Assink J.W. et Rulkens W.H. (1987) Cleaning soils contaminated with heavy metals. Dans : *Proceedings of the second european conference on environmental technology*. Amsterdam, Pays-Bas, 22-26 juin 1987, Martinus Nijhoff, Dordrecht, Pays-Bas, pp. 502-512.
- Baath E. (1989) Effects of heavy metals in soil on microbial processes and populations (a review). *Water Air Soil Pollut.*, **47** : 335-379.
- Bailar J.C. (1956). *The chemistry of the coordination compounds*. Reinhold, New-York, New-York, États-Unis, 834 pages.
- Blais J.F. et Sasseville J.L. (1997) Aspects économiques de la décontamination des boues d'épuration municipales. *Vecteur Environnement*, **30** : 25-39.
- Blais J.F., Dufresne S. et Mercier G. (1999) État du développement technologique en matière d'enlèvement des métaux des effluents industriels. *Rev. Sci. Eau*, **12(4)** : 687-711.
- Brooks C.S. (1986) Metal recovery from industrial wastes. *J. Metals*, **38** : 50-57.
- Brooks C.S. (1991) *Metal recovery from industrial wastes*. Lewis Publishers Inc., Chelsea, Michigan, États-Unis.
- Brown R.M., Pickford C.J. et Davison W.L. (1986) Speciation of metals in soils. *Int. J. Environ. Analyst. Chem.*, **18** : 135-141.
- Calvet R., Bourgeois S. et Msaki J.J. (1990) Some experiments on extraction of heavy metals present in soil. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **39** : 31-45.
- Carrera P. et Robertiello A. (1993) Soil clean up in Europe – feasibility and costs. Dans : *Integrated soil and sediments research : a basis for proper protection*. Eijsackers H.J.P.

- et Hamers T. (éditeurs), Kluwer Academic Publishers, Amsterdam, Pays-Bas, pp. 733-753.
- Channabasappa K.C. (1970) Use of reverse osmosis for valuable by-products recovery. *Chem. Eng. Prog. Symp. Ser.*, **67** : 250-259.
- Chen X., Chen G. et Yue P.L. (2000) Separation of pollutants from restaurant wastewater by electrocoagulation. *Sep. Purif. Technol.*, **19** : 65-76.
- Cherry K.F. (1982) *Plating waste treatment*. Ann Arbor Science, Ann Arbor, Michigan, États-Unis, 324 pages.
- Chmielewski A.P., Urbanski T.S. et Migdal W. (1997) Separation technologies for metals recovery from industrial wastes. *Hydrometallurgy*, **45** : 333-344.
- Chulsung K. et Say-Kee O. (1999) Recycling of lead-contaminated EDTA wastewater. *J. Haz. Mat.*, **B69** : 273-286.
- Couillard D., Chartier M. et Mercier G. (1994) Étude de l'enlèvement du Cd, Cu, Mn et Zn par solubilisation biologique dans les sédiments lacustres fortement contaminés. *Rev. Sci. Eau*, **7** : 251-268.
- Dalrymple C.W. (1994) Electrocoagulation of plating wastewaters. Dans : *15th Conference on pollution prevention and control*. American electroplaters and surface finishers society, USEPA, Kissimme, Floride, États-Unis.
- Dalton R.F. et Quan P.M. (1994) Novel solvent extraction reagents for recovery of zinc from sulphate leach solutions. Dans : *Hydrometallurgy-94. Proceedings of the international hydrometallurgy symposium*. Institution of mining and metallurgy and the society of chemical industry, Chapman & Hall, Cambridge, Londres, Royaume-Uni, pp. 601-611.
- Davidson C.M., Duncan A.L., Littlejohn D., Ure A.M. et Garden L.M. (1998) A critical evaluation of the three-stage BCR sequential extraction procedure to assess the potential mobility and toxicity of heavy metals in industrially-contaminated land. *Anal. Chim. Acta*, **363** : 45-55.

- De Waaij A.C. et van Veen H.J. (1988) Processing of contaminated sediments in the Netherlands. Dans : *Contaminated soil '88. second international TNO/BMFT conference on contaminated soil*. Wolf K., van den Brink W.J. et Colon F.J. (éditeurs), Kluwer Academic Publishers, 11 au 15 avril 1988, Hambourg, Allèmgne, pp. 1277-1283.
- Dean J.G., Bosqui F.L. et Lanouette K.H. (1972) Removing heavy metals from waste water. *Environ. Sci. Technol.*, **6** : 518-522.
- Do J.S. et Chen M.L. (1994) Decolourization of dye-containing solutions by electrocoagulation. *J. Appl. Electrochem.*, **24** : 785-790.
- Dufresne S. (1998) *Traitement des lixiviats concentrés en métaux lourds suite à la décontamination d'un sol par un procédé biologique et chimique*. Mémoire de Maîtrise, INRS-ETE, Université du Québec, Sainte-Foy, Québec, Canada, 182 pages.
- Duyvesteyn S. (1998) Some recent developments in ion-exchange resins. *JOM*, **50(10)** : 62-63, 87.
- Elliot H.A. et Brown G.A. (1989) Comparative evaluation of NTA and EDTA for extractive decontamination of Pb-polluted soils. *Water Air Soil Pollut.*, **45** : 361.
- Elliot H.A., Liberati M.R. et Huang C.P. (1986) Effect of iron oxide removal on heavy metal sorption by acid subsoils. *Water Air Soil Pollut.*, **27** : 379-389.
- Environnement Canada (1998) *Protocole d'évaluation de la traitabilité des sédiments, des sols et des boues à l'aide des technologies minéralurgiques*. Fiche d'information Technologies Saint-Laurent, Environnement Canada, INRS-Géo-ressources et Centre de recherches minérales, 4 pages.
- Evenko C.R. et Dzomback D.A. (1997) *Remediation of metals-contaminated soils and groundwater*. Ground-water remediation technologies analysis center, Technology evaluation report TE-97-01, Pittsburgh, Pennsylvanie, États-Unis, 53 pages.

- Eyde T.H. (1993) Using zeolites in the recovery of heavy metals from mining effluents. Dans : *Proceedings EPD Congress 1993*. TMS-AIME annual meeting, Denver, Colorado, États-Unis, pp. 383-392.
- Faseur A., Kinnaer L., Goosens W., Kreps Y. et Roman R. (1988) Hydrocyclonage of dredged spoil: an empirical study of a belgian sediment. Dans : *Contaminated soil '88. second international TNO/BMFT conference on contaminated soil*. Wolf K., van den Brink W.J. et Colon F.J. (éditeurs), Kluwer Academic Publishers, 11 au 15 avril 1988, Hambourg, Allemagne, pp. 1443-1446.
- Fisher K., Bipp H.P., Riemschneider P., Leidmann P., Bieniek D. et Kettrup A. (1998) Utilization of biomass residues for the remediation of metal-polluted soils. *Environ. Sci. Technol.*, **32** : 2154-2161.
- Galvez-Cloutier R. et Dubé J.S. (1998) Approche méthodologique pour la transformation progressive d'un centre de transfert en centre de traitement de substances dangereuses. Partie 2 : étude de faisabilité du lavage chimique des sols contaminés. *Vecteur Environnement*, **31** : 30-37.
- Gardea-Torresdey J.L., Tang L. et Salvador J.M. (1996) Copper adsorption by esterified and unesterified fractions of sphagnum peat moss and its different humic substances. *J. Haz. Mat.*, **48** : 191-206.
- Garnett K., Kirk P.W.W., Lester J.N. et Perry R. (1985) The effect of nitrilotriacetic acid on the solubilities of metals in soil-sludge mixtures. *J. Environ. Qual.*, **14** : 549-553.
- Gibson M.J. et Farmer J.G. (1986) Multi-step sequential chemical extraction of heavy metals from urban soils. *Environ. Pollut.*, **11** : 117-135.
- Girouard G. (1996) Développement technologique en assainissement de sols et les marchés potentiels. Assises AQTE/AESEQ, 10 avril 1996, St-Hyacinthe, Québec, Canada.
- Golomb A. (1970) Application of reverse osmosis to electroplating waste treatment, Part I : Recovery of nickel. *Plating*, **57** : 1001-1005.

- Golomb A. (1973) Application of reverse osmosis to electroplating waste treatment, Part III : Pilot plant study and economic evaluation of nickel recovery. *Plating*, **60** : 482-486.
- Gomez C. et Bosecker K. (1999) Leaching heavy metals from contaminated soil by using *Thiobacillus ferrooxidans* or *Thiobacillus thiooxidans*. *Geomicrobiol. J.*, **16** : 233-244.
- Hall D. et Holbein B.E. (1993) Integrated treatment of heavy metal and organic contaminated industrial soils. *Soil Remediation Symp.*, **Septembre** : 151-195.
- Hayes P.C. (1985) *Process selection in extractive metallurgy*. Hayes Publishing Co., Brisbane, Australie.
- Hessling J.L., Esposito M.P., Traver R.P. et Snow R.H. (1990) Results of bench-scale research efforts to wash contaminated soils at battery-recycling facilities. Dans : *Metals speciation, separation and recovery*. Patterson J.W. et Passino R. (éditeurs), Lewis Publishers inc., Chelsea, New-York, États-Unis, pp. 497-511.
- Hong A., Li C., Banerji S.K. et Regmi T. (1999) Extraction, recovery, and biostability of EDTA for remediation of heavy metal-contaminated soil. *J. Soil Contamination*, **8(1)** : 81-103.
- Huang J.C., McCole P.M. et Breuer R.K. (1982) An innovative coprecipitation technique for removing heavy metals. Dans : *36rd Proceedings of the Industrial Waste Conference (Purdue)*. Lewis Publishers Inc., Boca Raton, Floride, États-Unis, pp. 603-620.
- Humenick M.J. et Schnoor J.L. (1974) Improving mercury (II) removal by activated carbon. *J. Environ. Eng. Div. ASCE*, **100** : 1249-1262.
- Ibanez, J.G., Singh M.M. et Szafran Z. (1998) Laboratory experiments on electrochemical remediation of the environment. Part 4: Color removal of simulated wastewater by electrocoagulation-electrofloculation. *J. Chem. Educ.*, **75(8)** : 1040-1041.
- Jellinek H.H.G. et Chen P.Y.A. (1972) Poly(galacturonic acid)-bivalent metal complexes. *J. Polym. Sci.*, **A-1, 10** : 287-293.

- Juang R.S. et Wang S.W. (2000) Metal recovery and EDTA recycling from simulated washing effluents of metal-contaminated soils. *Water Res.*, **34(15)** : 3795-3803.
- Katzin L.I. (1966) *The chemistry of nonaqueous solvents*. Academic Press, New-York, New York, États-Unis, pp. 173-205.
- Kesraoui-Ouki S., Cheeseman C.R. et Perry R. (1994) Natural zeolite utilisation in pollution control : A review of applications to metals' effluents. *Tech. Biotechnol.*, **59** : 121-126.
- Khan D.H. et Frankland B. (1983) Chemical forms of cadmium and lead in some contaminated soils. *Environ. Pollut. Ser. B*, **6** : 15-31.
- Kontopoulos A., Komnitsas K., Xenidis A. et Papassiopi N. (1995) Environmental characterisation of the sulphidic tailings in Lavrion. *Miner. Eng.*, **8(10)** : 1209-1219.
- Lacey R.E. (1979) Membrane Separation Processes. *Chem. Eng.*, **79** : 56-74.
- Lang D.D. et Mourato D. (1993) Results of the Toronto harbour commissioners soil recycling demonstration project. 42 pages.
- Legiec I.A. (1997) Pb mobility and extractant optimization for contaminated soils. *Environ. Prog.*, **16** : 88-92.
- Lide D.R. (2002). *Handbook of chemistry and physics on CD-ROM*. Chapman & Hall/CRC Press, Boca Raton, Florida.
- Lin S.L., Croos W.H., Chian E.S.K., Lai J.S., Giabbai M. et Hung C.H. (1996) Stabilization and solidification of in contaminated soils. *J. Haz. Mat.*, **48** : 95-110.
- Lonsdale H.K. et Podall H.E. (1972) *Reverse osmosis membrane research*. Plenum Press, New-York, New York, États-Unis, 503 pages.
- Marcus Y. et Kertes A.S. (1969) *Ion exchange and solvent extraction of metal complexes*. Wiley Interscience, Toronto, Ontario, Canada, 1 037 pages.

- Marino M.A., Brica R.M. et Neale C.N. (1997) Heavy metal soil remediation ; the effects of attrition scrubbing on a wet gravity concentration process. *Environ. Prog.*, **16(3)** : 208-214.
- Masscheleyn P.H., Tack F.M. et Verloo M.G. (1999) A model for evaluating the feasibility on an extraction procedure for heavy metal removal from contaminated soils. *Water Air Soil Pollut.*, **113** : 63-76.
- McFadden F., Benefield L. et Reed R.B. (1985) Nickel removal from nickel plating wastewater using iron, carbonate, and polymers for precipitation and coprecipitation. Dans : *40^d Proceedings of the industrial waste conference (Purdue)*. Lewis Publishers Inc., Boca Raton, Floride, États-Unis, pp. 417-429.
- McLaughlin M.J., Zarcinas B.A., Stevens D.P. et Cook N. (2000) Soil testing for heavy metals. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, **31** : 1661-1700.
- MEFQ (1998) *Politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés*. Ministère de l'Environnement et de la Faune, Gouvernement du Québec, Annexe 2 tableau 4.2.
- MEFQ (1999) *Politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés*. Ministère de l'Environnement et de la Faune, Gouvernement du Québec, 132 pages.
- MEFQ (2000) *Statistiques générales en mai 1996 et statistiques particulières aux dépôts de résidus industriels (anciens GERLED) en mars 1997*. Ministère de l'Environnement et de la Faune, Direction des politiques du secteur industriel, Service des lieux contaminés, Gouvernement du Québec.
- Mercier G, Duchesne J et Blackburn D (2002a) Removal of metals from contaminated soils by mineral processing techniques followed by chemical leaching. *Water Air Soil Pollut.*, **135** : 105- 130.
- Mercier G. (2000) *Disponibilité des métaux dans les sols et prévision du rendement d'enlèvement par des techniques minéralurgiques*. Thèse de doctorat, Département de

géologie et de génie géologique, Université Laval, Québec, Canada et Thèse de doctorat, INSA-Toulouse, Toulouse, France, 277 pages.

Mercier G., Chartier M., Couillard D., Roberge G., Sauvageau C., Painchaud R., Labrie M.J. et Michaud J.R. (1997) Démonstration technologique d'un procédé de décontamination des sols et des sédiments. Dans : *6^e Symposium et exposition sur la restauration des eaux souterraines et des sols contaminés*. Montréal, Québec, Canada, pp. 53-62.

Mercier G., Duchesne J. et Carles-Gibergues A. (2002b) A simple and fast screening test to detect soils polluted by lead. *Environ. Pollut.*, **118** : 285-296.

Mercier G., Duchesne J. et Carles-Gibergues A. (2002c) A new in vitro test to simulate gastric absorption of copper, lead, tin and zinc from polluted soils. *Environ. Technol.*, **23** : 121-133.

Michaels A.S. (1968) Separation technique for the CPI. *Chem. Eng. Prog.*, **64** : 31-43.

Moore J.N. et Luoma S.N. (1990) Hazardous wastes from large-scale metal extraction. *Environ. Sci. Technol.*, **24** : 1278-1285.

Morrison G.H. et Freiser H. (1967) *Solvent extraction in analytical chemistry*. John Wiley and Sons, New-York, New York, États-Unis, 269 pages.

Mukai S., Wakamatsu T. et Nakahiro Y. (1979) Study on the removal of heavy metal ions in waste water by the precipitation-flotation method. *Recent Developments Sep. Sci.*, **5** : 67-80.

Mulligan C.N., Yong R.N. et Gibbs B.F. (2001) Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater : an evaluation. *Eng. Geol.*, **60** : 193-207.

NATO/CCMS (1998) *NATO/CCMS pilot study. Evaluation of demonstrated and emerging technologies for the treatment and clean up of contaminated land and groundwater : phase II, final report*. Report number 219, North Atlantic Treaty Organization, EPA/542/R/98/001a, Washington, D.C., États-Unis.

- Neale R.M., Bricka A. et Chao C. (1996) Displacing heavy metals from soils. *Microporous Mater. Technol. News*, **3(4)** : 8-9.
- Neale R.M., Bricka A. et Chao C. (1997) Evaluating acids and chelating agents for removing heavy metals from contaminated soils. *Environ. Prog.*, **16(4)** : 274 -280.
- Nedwed T. et Clifford D.A. (1997) A survey of lead battery recycling sites and soil remediation processes. *Waste Manag.*, **17** : 257-269.
- Nedwed T. et Clifford D.A. (2000) Feasibility of extracting lead from lead battery recycling site soil using high-concentration chloride solutions. *Environ. Prog.*, **19(3)** : 197-206.
- Netzer A., Wilkinson P. et Beszedits S. (1974) Removal of trace metals from wastewater by treatment with lime and discarded automotive tires. *Water Pollut. Res. J. Can.*, **9** : 62-66.
- Nriagu J. (1974) Lead orthophosphates – IV, Formation and stability in the environnement. *Geochim. Cosmochimica. Acta*, **38** : 887-898.
- Papassiopi N., Tambouris S. et Kontopoulos A. (1999) Removal of heavy metals from calcareous contaminated soils by EDTA leaching. *Water Air Soil Pollut.*, **109** : 1-15.
- Patterson J.W. (1975) *Wastewater treatment technology*. Ann Arbor Science, Ann Arbor, Michigan, États-Unis, 265 pages.
- Patterson J.W., Allen H.E. et Scala J.J. (1977) Carbonate precipitation for heavy metals pollutants. *J. Water Pollut. Control Fed.*, **49** : 2397-2410.
- Persin F. et Rumeau M. (1989) Le traitement électrochimique des eaux et des effluents. *Tribune de l'eau*, **42** : 45-56.
- Peters L.S. (1995) Treatment of soils contaminated with heavy metals. Dans: *Metal speciation and contamination of soil*. Allen H.E., Huang C.P., Bailey G.W. et Bowers A.R. (éditeurs), Lewis Publishers, Boca Raton, Floride, États-Unis, pp. 255-274.

- Peters R.W. et Ku Y. (1984) Removal of heavy metals from industrial plating wastewaters by sulfide precipitation. Dans : 57th *Industrial waste symposium*. Water Pollution Control Federation Annual Conference, pp. 553-568.
- Pichtel B., Vine P., Kuula-Väisänen et Niskanen P. (2001) . *Environ. Eng. Sci.*, **18(2)** : 91-98.
- Rampley C.G. et Ogden K.L. (1998) Preliminary studies for removal of lead from surrogate and real soils using a water soluble chelator: adsorption and batch extraction. *Environ. Sci. Technol.*, **32** : 987-993.
- Renk R.R. (1989) Treatment of hazardous wastewaters by electrocoagulation. Dans : 3rd *Annual conference proceedings*. Colorado Hazardous Waste Management Society.
- Rojo S.A. (1979) *Apparatus for removing impurities from wastewater*. Brevet américain, No. 4.149.953.
- Rubin B., Gaire R., Cardenas P. et Masters H. (1990) U.S. EPA's mobile volume reduction unit for soil washing. Dans: *Superfund '90. Proceedings of the 11th national conference*. November 26-28, États-Unis, pp. 760-764.
- Saleeva N.V. et Kydynov M.K. (1989) New natural sorbent and the potentials of its use. *Izv. Akad. Nauk Kirg. SSR, Khim-Technol. Nauki*, **1** : 85.
- Samani Z., Hu S., Hanson A.T. et Heil D.M. (1998) Remediation of lead contaminated soil by column extraction with EDTA : II. modeling. *Water Air Soil Pollut.*, **102** : 221-238.
- Slapik M.A., Tackston E.L. et Wilson D.J. (1982) Improvements in foam flotation for lead removal. *J. Water Pollut. Control. Fed.*, **54** : 238-243.
- Snoeyink V.L. et Jenkins D. (1980) *Water chemistry*. John Wiley and Sons, New-York, New York, États-Unis, 463 pages.
- Spatz D.D. (1979) A case history of reverse osmosis used for nickel recovery in bumper recycling. *Plat. Surf. Finish.*, **66** : 28-31.

- Srivastava S.K., Bhattacharjee G., Tyagi R., Pant N. et Pal N. (1988) Studies on the removal of some toxic metal ions from aqueous solutions and industrial waste. Part 1: Removal of lead and cadmium by hydrous iron and aluminium oxide. *Environ. Technol. Lett.*, **9** : 1173-1185.
- Stary J. (1964) *The solvent extraction of metal chelates*. Pergamon Press, New-York, New York, États-Unis, 240 pages.
- Steele M.C. et Pichtel J. (1998) *Ex-situ* remediation of a metal-contaminated superfund soil using selective extractants. *J. Environ. Eng.*, **Juillet** : 639-645.
- Taguchi Y. (1986) *Mixing agent for forming adsorbant for recovery heavy metal from waste ore*. Brevet japonais, No. 61.133.124.
- Tiravanti G., Marani D., Passino R. et Santori M. (1988) Synthesis and characterization of cellulose xanthate chelating exchangers for heavy metal removal and recovery from wastewaters. *Stud. Environ. Sci.*, **34** : 109-118.
- Tuin B.J.W. et Tels M. (1990) Distribution of six heavy metals in contaminated clay soils before and after extractive cleaning. *Environ. Technol.*, **11** : 935-948.
- Tuin B.J.W. et Tels M. (1991) Continuous treatment of heavy metal contaminated clay soils by extraction in stirred tanks and in a countercurrent column. *Environ. Technol.*, **12** : 178-190.
- Tyler G., Balsberg Pahlsson A.M., Bengtsson G., Baath E. et Tranvik L. (1989) Heavy-metal ecology of terrestrial plants, microorganisms and invertebrates. *Water Air Soil Pollut.*, **47** : 189-215.
- Ulmanu M., Segarceanu T. et Anger I. (1996) Removal of copper from dilute aqueous solutions by adsorbant and ion exchange materials. Dans : *Ion exchange developments and applications : Proceeding of IEX'96*. Greig J.A. (éditeur), The Royal Society of Chemistry, Thomas Graham House, 14-19 juillet 1996, Churchill College, Royaume-Uni, pp. 151-159.

- USEPA (1993) *Standards for the use and disposal of sewage sludge, 40 CFR Parts 257, 403 and 503*. Final rule, U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio, États-Unis.
- USEPA (1997) *Clean up the nation's waste sites : markets and technology trends*. U.S. Environmental Protection Agency, EPA/542/R/96/005, Washington, D.C., États-Unis.
- Van Beschoten J.E., Matsumoto M.R. et Young W.H. (1997) Evaluation and analysis of soil washing for seven lead-contaminated soils. *J. Environ. Eng., mars* : 217-224.
- Van Veen H.J. et Waaij A.C. (1987) Development of technology for contaminated dredged material remediation. Dans: *Proceedings of the second european conference on environmental technology*. de Waal K.J.A. et van den Brink W.J. (éditeurs), Martinus Nijhoff Publishers, 22 au 26 juin 1987, Amsterdam, Pays-Bas, pp. 559-567.
- Vater C., Enders R., Feudel M., Bolz R. et Jekel M. (1990) Purification of effluents from municipal waste incinerators by chelating ion exchange resins. *Vom Wasser*, **75** : 47-58.
- Viessman W. et Hammer M.J. (1993) *Water supply and pollution control, 5th edition*. Harper Collins College Publishers, New-York, New-York, États-Unis.
- Wei I.W. et Basu S. (1990) Role of solid-liquid separation in the removal of zinc by chemical precipitation. Dans : *44rd Proceedings of the industrial waste conference (Purdue)*. Lewis Publishers Inc., Boca Raton, Floride, États-Unis, pp. 631-636.
- Werther J., Hilligardt R., Kalck U. et Weber J. (1988) Investigation on the mechanical treatment of dredged material. Dans : *Contaminated soil '88. Second international TNO/BMFT conference on contaminated soil*. Wolf K., van den Brink W.J. et Colon F.J. (éditeurs), Kluwer Academic Publishers, 11 au 15 avril 1988, Hambourg, Allemagne, pp. 1285-1294.
- Wixon B.G. et Davies B.E. (1993) *Lead in soil, recommended guidelines*. Society for environmental geochemistry and health, Lead in soil task force, USEPA, Science Reviews, États-Unis, 132 pages.

Xintaras C. (1992) *Analysis paper : Impact of lead contaminated soil on public health*. U.S. Department of health and human services, Agency for toxic substances and disease registry, Atlanta, Georgie, États-Unis.